ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUIN 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** rend compte à l'Académie de la cérémonie qui eut lieu samedi dernier à l'Haÿ-les-Roses pour l'inauguration d'une inscription à la mémoire d'**Eugène Chevreul**, apposée à l'entrée de la propriété en laquelle il habita. Des allocutions ont été prononcées par M. le Maire de l'Haÿ-les-Roses, président du Comité Chevreul, par M. Javillier au nom de l'Académie des Sciences, par M. Em. André au nom de l'Académie d'Agriculture, par M. L. Fage au nom du Muséum. Avant cette cérémonie, avait eu lieu l'inauguration d'une exposition d'histoire locale, qui comportait notamment quelques souvenirs du grand chimiste.

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'essai de fluage envisagé comme procédé d'analyse physicothermique.* Note de MM. **Pierre Chevenard** et **Xavier Waché**.

Si les courbes « allongement-temps », tracées durant l'essai de fluage sous charge et à température constantes, ont un pouvoir de résolution assez élevé pour autoriser la détermination des vitesses par dérivation graphique, la méthode est propre à révéler et à étudier les réactions physicochimiques et structurales qui s'effectuent dans les alliages tenaces à chaud au cours de leur emploi dans les machines thermiques.

Depuis que les progrès des machines thermiques et des synthèses chimiques sous pression ont imposé l'emploi des métaux à des températures qui approchent et même dépassent le seuil des phénomènes visqueux, les méthodes d'investigation et de contrôle propres à guider la conception, l'élaboration, les traitements et les emplois des alliages tenaces à chaud, ont acquis une haute importance scientifique et pratique. Une évidente difficulté tient à la nécessité d'extrapoler dans le temps les résultats d'expériences, dont la durée est généralement fort inférieure à la vie des machines (ordre de 10 000 h). La méthode de beaucoup la plus usitée consiste à

enregistrer, en fonction du temps, l'allongement visqueux d'une éprouvette étirée sous charge et à température constantes.

De tels essais sont devenus courants depuis une trentaine d'années dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie mécanique. Mais, dès le début, deux tendances se sont manifestées dans le choix des conditions expérimentales.

Quelques-uns, en France et en Allemagne notamment, ont limité la durée des essais à une valeur relativement courte (ordre de 100 h), mais ont eu recours à des appareils très précis dans la pensée d'obtenir, pour la courbe enregistrée, une équation aux paramètres numériques assez bien déterminés pour autoriser une extrapolation étendue. L'expérience a infirmé cet espoir. Même dans le cas simple d'un échantillon formé d'une seule phase, métal pur ou solution solide stables, où seuls coexistent l'effet mécanique d'écrouissage et l'effet thermique de recuit, les lois du fluage sont fort complexes et mal connues. La variété des formules proposées pour représenter les courbes allongement-temps suffit à en souligner l'imperfection.

A plus forte raison, est-il illusoire d'escompter la représentation algébrique des allongements dus aux phénomènes complexes, dont les alliages industriels sont fréquemment le siège en service. Aux effets mécaniques et thermocristallins cités s'ajoutent des modifications d'ordre structural : coalescence des agrégats, etc., et d'ordre physicochimique : décomposition de la martensite et de l'austénite résiduelle dans les aciers proprement dits traités, retour partiel du fer γ en fer α dans les austénites, précipitation de phase σ dans les alliages sidérurgiques riches en chrome, précipitation ou remise en solution d'un constituant dur dans les alliages à durcissement structural, etc. Il faut même ajouter les contaminations chimiques de l'alliage au contact de l'atmosphère. La complication est d'autant plus grande que, selon un fait bien connu à l'étude duquel nous avons contribué [1], ces réactions d'instabilité sont nettement plus actives dans un alliage en train de se déformer qu'en l'absence de toute contrainte mécanique.

D'autres expérimentateurs, principalement en Angleterre et aux États-Unis, ont admis d'emblée les essais de longue durée (ordre de 1000 h), mais se sont d'abord contentés de mesures extensométriques assez approximatives. Leur technique se borne à évaluer, pour la température choisie et pour différentes charges, le temps au bout duquel l'éprouvette subit un allongement relativement notable : 0,1 ; 1 et 5 %, puis se rompt. Comme les courbes construites avec le logarithme de ces durées et la charge possèdent, *a priori*, une longue inflexion, leur remplacement par la tangente inflexionnelle fournit une extrapolation relativement sûre, *sous la réserve expresse*

---

(1) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 261 et 877.

que nulle modification physicochimique ou structurale du métal n'intervienne pour accélérer le fluage. C'est précisément afin de contrôler cette stabilité que les métallographes de la même École se rallient maintenant à une technique propre à faire apparaître le seuil de l'accélération.

La présente Note vise précisément à souligner l'intérêt scientifique et pratique de surajouter la longue durée des expériences, la précision du réglage thermostatique et l'exactitude de l'enregistrement de manière à caractériser, par les variations de la vitesse, les moindres réactions d'instabilité dont le métal peut être le siège au cours du fluage.

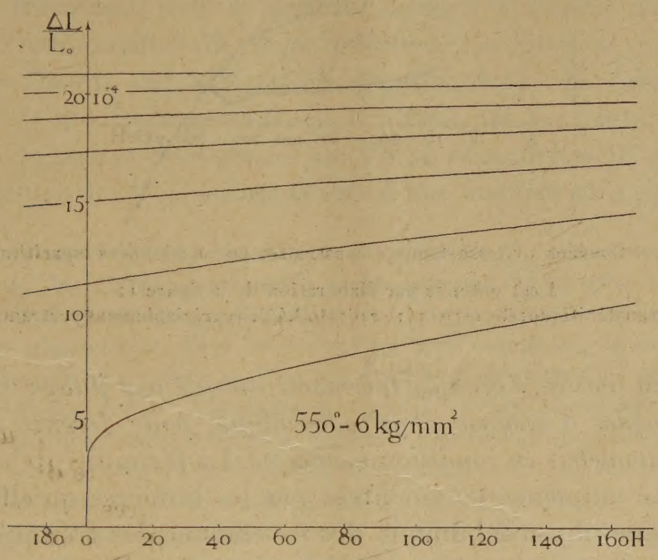


Fig. 1. — Fluage d'un acier : C 0,06; Si 1,7; Cr 6,8; Mo 1,2; V 0,5 %. Trempé à 1000° et revenu à 800°.

Les expériences entreprises à Imphy dans ce but, et dont la durée a parfois dépassé 1500 h, ont été effectuées avec une machine à enregistrement graphique dont l'amplificateur à deux leviers, à servo-moteur et à contact glissant, a un grandissement égal à 1000 ([2]). La température, maintenue constante par un régulateur à fil dilatable, n'éprouve que des fluctuations rapides à peine supérieures au 1/10 de degré, et la correction périodique de la dérive assure la constance thermique à mieux que 1 degré près. Les courbes allongement-temps sont assez fines (*fig.* 1) pour supporter en tout point la détermination graphique de la dérivée : d'où construction du diagramme doublement logarithmique vitesse-temps, dont la figure 2 donne des exemples.

Les courbes de cette dernière figure prouvent clairement le gain de sensibilité conféré par la dérivation, car elles accusent des singularités pratique-

---

([2]) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 107.

ment invisibles sur les primitives enregistrées. La chute de vitesse observée sur la courbe 1 au bout de 300 h a pour cause probable un changement dans la répartition des additions entre les phases ferrite et carbure, tandis que l'accélération visible sur la courbe 2 est due à une précipitation de phase σ.

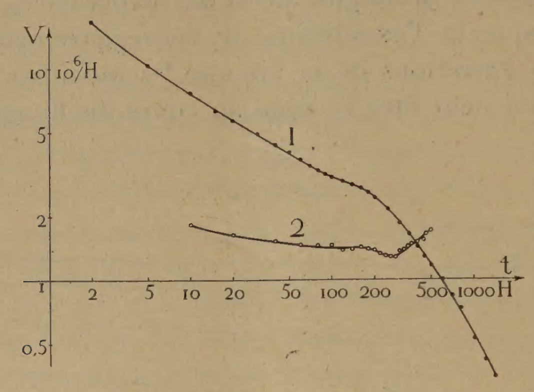


Fig. 2. — Courbes « vitesse-temps » construites en coordonnées logarithmiques.
1 est obtenue par élaboration de la figure 1;
2 concerne un alliage austénitique : Co,15; Ni 14; Cr 16; Mo 3,4%, hypréalablement pertrempé à 900° dans l'air.

Ainsi mise en œuvre, *l'analyse thermomécanique par fluage vient se classer parmi les méthodes d'analyse physicothermique, pour devenir un cas particulier de la dilatométrie en condition isotherme.* La fécondité de cette dernière technique a été amplement démontrée par les lumières qu'elle a projetées sur le mécanisme physicochimique des revenus et des trempes isothermes. Nous espérons, par nos essais, apporter de nouvelles précisions quantitatives sur l'accélération imposée par la déformation mécanique des alliages à leurs réactions d'instabilité.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez l'*Onosma nanum *DC.* (O. decipiens *Schott et Kotschy*). Note (*) de M. **René Souèges**.

L'embryon de l'*Onosma nanum* présente avec celui du *Cerinthe minor* les plus étroites analogies; les irrégularités sont plus prononcées; elles ont pu être mieux définies. Certaines, relatives à la direction des parois dans les cellules inférieures des formes jeunes, rappellent, à une ou deux générations près, la disposition primitive des deux blastomères inférieurs dans la tétrade globuleuse des Anchusées.

Pierre Crété [1], tout dernièrement, a très nettement dégagé les traits communs que présentent, dans l'histoire du développement de leur embryon,

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1689.

les principaux genres des Anchusées. Cette tribu est, à juste titre, considérée comme la plus représentative de la famille; ses caractères embryogéniques peuvent servir à définir le type embryonomique général des Boragacées. La tribu des Lithospermées, de la même sous-famille de Boraginoïdées, n'offre pas la même homogénéité embryogénique, puisque les trois genres (*Myosotis*, *Lithospermum*, *Cerinthe*) étudiés jusqu'ici ont déjà montré de profondes différences dans les processus qui président à la construction de l'embryon, l'un, avec le *Myosotis hispida* ([2]) représentant un type embryonomique bien distinct de tous les autres dans la série des Angiospermes, le deuxième, avec le *Lithospermum arvense* ([3]), se rattachant à l'archétype du *Chenopodium Bonus-Henricus*, le troisième, avec le *Cerinthe minor* ([4]), offrant d'étroits rapports avec le type fondamental du *Geum urbanum*. Les *Onosma*, par le nombre de leurs espèces, sont, dans la tribu, un genre dont l'importance dépasse de beaucoup celle des trois précédents. Il n'était pas sans intérêt de savoir s'il offrirait des nouvelles divergences ou s'il se rapprocherait, au contraire, de l'un ou de l'autre des trois autres genres d'une manière plus ou moins parfaite.

La tétrade (*fig.* 1 à 3) et le proembryon octocellulaire (*fig.* 6) suivent, dans leur mode de construction, des règles identiques à celles qui ont été observées chez le *Cerinthe minor*. A partir du proembryon octocellulaire, les processus de division et les destinées des principaux blastomères, dans les formes les plus régulières, se montrent encore très étroitement comparables à ceux qui ont été établis au sujet du *Cerinthe*. Les quadrants, disposés en tétraèdre donnent naissance à la partie cotylée, l'un d'eux se différenciant en épiphyse; l'étage bicellulaire *m* (*fig.* 6) engendre quatre cellules circumaxiales (*fig.* 8, 9), qui, après un certain nombre de divisions longitudinales et transversales (*fig.* 11, 13, 15, 16, 17, 19) produisent la moitié supérieure de l'hypocotyle, c'est-à-dire le rudiment de la tige hypocotylée; l'étage monocellulaire *n* (*fig.* 6) donne, à son tour, des cellules circumaxiales qui se cloisonnent encore d'abord longitudinalement (*fig.* 15), puis tranversalement (*fig.* 16) et engendrent la partie de l'hypocotyle correspondant au rudiment de la racine; l'étage *n'* (*fig.* 6) procède généralement par cloisons obliques et ce n'est que rarement qu'il se divise en deux éléments nettement superposés *o* et *p*, d'où tirent origine l'hypophyse et les portions médianes de la coiffe.

Ces processus généraux subissent de profondes variations qui peuvent apparaître de très bonne heure. Ainsi, l'élément inférieur, *ci*, de la tétrade, se divise parfois obliquement (*fig.* 5 et 9), et, dans ce cas, c'est après formation de nouvelles parois obliques dans les deux éléments *n* et *n'* que se constituent les deux étages *o* et *p*; par exemple encore, la cloison séparant *m* de *n* peut être plus ou moins inclinée (*fig.* 7), ce qui entraîne une composition asymétrique de l'assise *m* (*fig.* 10) et une séparation indistincte des deux étages *m* et *n* (*fig.* 14, 18); en outre, les segmentations dans les quadrants peuvent être plus ou moins rapides, d'où résulte une plus ou moins grande avance de développement de la partie cotylée; enfin, dans *ci*, les cloisons peuvent se disposer obliquement

---

([2]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 726 et 848; *Bull. Soc. bot. Fr*, 70, 1923, p. 385.

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2142.

([4]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 200.

(*fig.* 5, 9, 10), n' participe dans ce cas, à la construction des assises qui engendrent le rudiment de la racine, et sa cellule-fille inférieure seule donne l'hypophyse et les portions centrales de la coiffe.

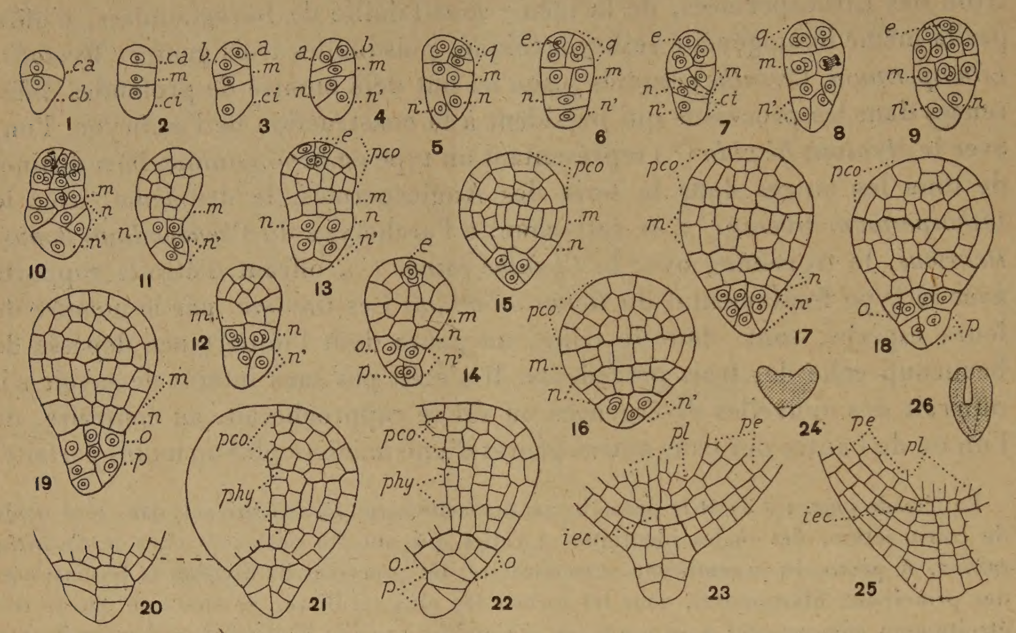


Fig. 1 à 26. — *Onosma nanum* DC. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou rudiment de la tige hypocotylée; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *q*, quadrants; *e*, épiphyse; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou rudiment de la racine; n', cellule-fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de n'; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *phy*, partie hypocotylée; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 24 et 26, aspect général des formes d'où sont tirés les détails des figures 23 et 25. G. = 290; 30 pour la figure 24; 16 pour la figure 26.

Les figures 15 à 22 permettent d'assister à la construction de ces deux parties de l'extrémité radiculaire aux dépens de n' ou de sa cellule-fille inférieure. A la première cloison oblique succèdent d'autres parois elles-mêmes inclinées qui font apparaître les deux étages *o* et *p* (*fig.* 19); en *o* se produisent des divisions à direction horizontale (*fig.* 19 à 20) qui individualisent supérieurement les initiales du périblème de la racine, tandis que les autres éléments produits par *o* et par *p* concourent à la construction de la coiffe. Au moment de la croissance des cotylédons, l'organisation de l'extrémité radiculaire se montre très régulière (*fig.* 23 à 26).

En somme, on observe les plus grandes analogies entre l'*Onosma nanum* et le *Cerinthe minor*; les deux espèces, dans leurs formes régulières, se rattachent au même type embryonomique fondamental; les proembryons à quatre et huit cellules sont identiques dans les deux cas, à tous points de vue. Néanmoins, de manière plus ou moins précoce, apparaissent des irrégularités, plus accentuées chez l'*Onosma*, auxquelles doivent être rapportées des différences, vraiment essentielles, puisqu'elles entraînent de profondes variations dans les dispositions et les destinées des blastomères. Ces irrégularités rendent très discu-

table le mode de construction d'un grand nombre de formes à partir du stade octocellulaire; celles qui se produisent, à ce même stade et antérieurement par l'orientation oblique des parois dans les cellules inférieures, rappellent la disposition caractéristique de la tétrade globuleuse telle qu'elle se rencontre chez les Anchusées.

M. Louis de Broglie fait hommage à l'Académie de deux Ouvrages : 1° *Éléments de physique moderne théorique*. III. *Statistiques quantiques*, par Georges Guinier, dont il a écrit la *Préface;* 2° un volume consacré aux réunions d'études et de mises au point tenues sous sa présidence et intitulé : *La Cybernétique. Théorie du signal et de l'information*, par Julien Lœb, Robert Fortet, M. D. Indjoudjian, André Blanc-Lapierre, P. Aigrain, J. Oswald, Dennis Gabor, Jean Ville, Pierre Chavasse, Serge Colombo, Yvon Delbord, Jean Icole, Pierre Marcou, Édouard Picault.

M. Auguste Chevalier présente le Tome I de *Flora Malesiana* publié sous la direction du Dr C. G. G. J. Van Steenis. L'Ouvrage, édité en anglais, sous les auspices de la République d'Indonésie, comprendra une vingtaine de volumes. Le Tome I a pour titre : *Malaysian Plant Collectors and Collections* (1950). C'est un volume in-8° de 639 pages, avec 200 illustrations et 3 cartes, dont le principal auteur est M. J. Van Steenis-Kruseman. Dans cet historique de l'exploration botanique de l'Indonésie sont cités, avec une biographie, divers savants français qui furent Membres ou Correspondants de l'Académie des Sciences.

M. Roger Heim fait hommage du volume : *État de la protection de la Nature dans le monde en* 1950, que vient de publier l'Union Internationale pour la protection de la Nature, dont il est vice-président.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Albert Pérard**, **Frédéric Joliot**, **Jean Cabannes**, **Georges Darrieus**, **Louis Leprince-Ringuet**, Membres de l'Académie, **Pierre Fleury**, **Francis Perrin**, **Edmond Bauer**, **Georges-Albert Boutry**, **Alexandre Proca**, sont désignés pour représenter la France à l'Assemblée générale de l'**Union internationale de Physique pure et appliquée**, qui aura lieu à Copenhague, du 10 au 14 juillet 1951.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Agriculture** invite l'Académie à désigner deux de ses Membres pour la représenter dans le Conseil de perfectionnement de l'**Institut National Agronomique**, en remplacement de MM. *Emmanuel Leclainche* et *Auguste Chevalier*, dont les pouvoirs sont expirés.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le Laboratoire National de Radioélectricité*, par Robert Bureau.

2° *Les Huîtres des « bancs naturels » sont seules susceptibles d'assurer la pérennité de l'espèce*, par Gilbert Ranson.

3° Société des Ingénieurs pour la France d'Outre-Mer et les Pays extérieurs. *Techniques d'Outre-Mer.* Revue bimestrielle. Nouvelle série, n° 1.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur une variété algébrique liée à l'étude du groupe* (E_6). Note de M. **Claude Chevalley**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Nous utiliserons les notations de notre Note précédente « *Sur le groupe exceptionnel* (E_6) » [1]. Nous désignerons par W^* l'espace $V^* \times V^* \times E_4^*$; si $w = (x, y, a) \in W$ et $w^* = (x^*, y^*, a^*) \in W^*$, nous poserons

$$< w, w^* > = < x, x^* > - < y, y^* > + < a, a^* >.$$

Cette relation permet d'identifier W^* au dual de W. Soit F^* la forme définie sur W^* de la même manière que F sur W :

$$F^*(w^*) = 6x^* y^* \vee a^* + a^* \vee a^* \vee a^*.$$

On constate que, si $s \in G$, l'automorphisme ${}^t s^{-1}$ de W^* laisse invariante la forme F^*. L'application $s \rightarrow {}^t s^{-1}$ est une représentation r^* de G qui est contragrédiente à la représentation identique r, mais qui ne lui est pas équivalente. Soit J un isomorphisme de V sur V^* ; on peut prolonger J en un isomorphisme J de E sur E^*, puis associer à J l'isomorphisme $J_1 : (x, y, a) \rightarrow (Jx, Jy, Ja)$ de W sur W^*. Si $Je = e^*$, J transforme F en F^*; il en résulte que l'application $s \rightarrow J_1^{-1} . {}^t s^{-1} . J_1$ est un automorphisme A de G. Cet automorphisme n'est pas intérieur. Tout automorphisme de G qui est aussi une application rationnelle de la variété G dans elle-même (ou une application continue si K est le corps

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1991.

des nombres complexes) est ou bien intérieur, ou bien produit par A d'un automorphisme intérieur.

Si $w \in W$, soit $\chi(w)$ la fonction linéaire $w' \to F(w, w, w')$; χ est donc une application quadratique de W dans $W^\star$. Si $s \in G$, on a $\chi(sw) = {}^t s^{-1}.\chi(w)$. Il résulte de cette formule que la représentation $r^\star$ est contenue dans le produit tensoriel de r par elle-même, et même dans la partie symétrique de ce produit tensoriel.

Soient $\mathfrak{F}^\star$ le cône d'équation $F^\star = 0$ dans $W^\star$ et $\mathfrak{S}^\star$ la variété des singularités de $\mathfrak{F}^\star$. Pour que $\chi(w)$ appartienne à $\mathfrak{F}^\star$, il faut et suffit que w soit dans $\mathfrak{F}$, et $\chi(w)$ est alors dans $\mathfrak{S}^\star$; pour que $\chi(w) = 0$, il faut et suffit que w soit dans $\mathfrak{S}$. Par ailleurs, on définit de la même manière que χ une application quadratique $\chi^\star$ de $W^\star$ dans W; on trouve facilement que $\chi^\star(\chi(w)) = (4/3)F(w)w$.

Si w est un point simple de $\mathfrak{F}$, l'hyperplan tangent T_w à $\mathfrak{F}$ en w est le lieu des points w' tels que $< \chi(w), w' > = 0$. Puisque $\chi(w)$ est sur $\mathfrak{S}^\star$, les hyperplans tangents à $\mathfrak{F}$ ne dépendent que de 26 paramètres. Chacun d'eux est tangent à $\mathfrak{F}$ en tous les points (simples sur $\mathfrak{F}$) d'un espace vectoriel P de dimension 10. On obtient de cette manière une famille $\mathfrak{T}$ d'espaces vectoriels à 10 dimensions sur $\mathfrak{F}$; ce sont aussi les sous-espaces de W orthogonaux aux variétés linéaires tangentes à $\mathfrak{S}^\star$. Par un point simple w de $\mathfrak{F}$ il passe un espace P et un seul de la famille $\mathfrak{T}$; P est l'ensemble des points w' tels que $F(w, w', w'') = 0$ pour tout point w'' de T_w. C'est donc aussi l'intersection des hyperplans polaires des points de T_w par rapport au cône, lieu des points w' tels que $F(w, w', w') = 0$. L'intersection $P \cap \mathfrak{S}$ est un cône quadratique Q_P de dimension 9 qui n'a pas d'autre point multiple que son sommet. Il existe sur Q_P deux familles d'espaces vectoriels de dimension 5. Ces deux familles jouent des rôles différents par rapport à $\mathfrak{S}$: les espaces de l'une des familles, soit Σ_P, sont contenus dans des sous-espaces vectoriels maximaux de dimension 6 de $\mathfrak{S}$, tandis que ceux de l'autre famille, soit Σ'_P, sont eux-mêmes des sous-espaces vectoriels maximaux de $\mathfrak{S}$. On obtient ainsi deux familles algébriques irréductibles $\mathcal{L}_6$ et $\mathcal{L}_5$ de sous-espaces vectoriels de $\mathfrak{S}$, les espaces de $\mathcal{L}_p$ étant de dimension $p (p = 5, 6)$. Tout sous-espace vectoriel de $\mathfrak{S}$ est contenu dans un espace de l'une ou l'autre de ces familles. Les éléments de chacune des deux familles sont permutés transitivement entre eux par les opérations de G. Tout espace de $\mathcal{L}_6$ rencontre toutes les variétés linéaires tangentes à $\mathfrak{S}$, mais il n'en est pas ainsi des espaces de $\mathcal{L}_5$.

Soit w_1 un point de $\mathfrak{S}$ non situé dans T, et soit L_1 la variété linéaire tangente à $\mathfrak{S}$ en w_1. Si M appartient à la famille Σ_P, l'espace N(M) de la famille $\mathcal{L}_6$ qui contient M rencontre L_1 suivant un espace de dimension 1 contenu dans $L_1 \cap T_w \cap \mathfrak{S}$. Réciproquement, tout point $\neq 0$ de $L_1 \cap T_w \cap \mathfrak{S}$ appartient à un et à un seul des espaces N(M), $M \in \Sigma_P$. Le cône $L_1 \cap T_w \cap \mathfrak{S}$ est de dimension 11; il définit une variété projective de dimension 10 dans un espace projectif à 15 dimensions (car $L_1 \cap T_w$ est de dimension 16). On

voit que cette variété est en correspondance birationnelle biunivoque avec la variété des espaces de la famille Σ_P, donc aussi avec l'une des deux variétés d'espaces linéaires de dimension 4 sur une quadrique projective de dimension 8.

On peut retrouver ce résultat en se plaçant à un autre point de vue. Soit D le groupe des opérations s de G qui laissent w_1 fixe et dont les transposées laissent w fixe. Si l'on associe à tout $s \in D$ sa restriction s' à l'espace P, on obtient une représentation de D *sur* le groupe orthogonal à 10 variables qui laisse fixe une forme quadratique sur P nulle sur le cône Q_P. Le noyau de cette représentation est d'ordre 2; l'algèbre de Lie $\mathfrak{d}$ de D est donc de type (D_5). Les opérations de D transforment en lui-même l'espace $L_1 \cap T_w$; leurs restrictions à cet espace fournissent une représentation du groupe D par les demi-spineurs. Les sous-espaces de dimension 1 de $L_1 \cap T_w$ trouvés plus haut sont ceux qui sont engendrés par des spineurs simples, et l'on retrouve la représentation par des spineurs des variétés linéaires sur une quadrique. Si l'on désigne par s_1 l'opération distincte de l'identité du noyau de la représentation $s \rightarrow s'$, le groupe des opérations de G qui commutent avec s_1 est le produit direct de D et d'un groupe à un paramètre.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *A propos d'un Mémoire récent* (¹) *de M. Noshiro : Nouvelles* (²) *applications de sa méthode*. Note de M. **Michel Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

Le nombre maximum de valeurs exceptionnelles (au sens de Picard) d'une fonction méromorphe dans D, au voisinage d'un point-frontière ζ_0 de D, contenues dans une composante connexe Ω de $(\Delta - \Gamma_E)(\zeta_0)$, est précisé par une méthode déjà appliquée (¹) au cas où D est simplement connexe, lorsque : 1° E est dénombrable; 2° chaque point de E appartient à un continu non ponctuel disjoint à D.

Notations. — $f(z)$ est méromorphe dans un domaine D, plan, univalent, de frontière C; E est un sous-ensemble de C, de capacité extérieure nulle, $\zeta_0 \in E$; $\Delta(\zeta_0)$ est l'ensemble d'accumulation de $f(z)$ quand $z \rightarrow \zeta_0$, $z \in D$; $\Gamma_E(\zeta_0)$ est celui de $\Delta(\zeta)$ quand $\zeta \rightarrow \zeta_0$, $\zeta \in C - E$; $\Gamma(\zeta_0)$ est écrit pour $\Gamma_{\zeta_0}(\zeta_0)$; $R(\zeta_0)$ est l'ensemble des valeurs prises par $f(z)$ en des points arbitrairement voisins de ζ_0, $A(\zeta_0)$ celui des valeurs asymptotiques de $f(z)$ au point ζ_0 (³).

On sait : *a.* que toute valeur appartenant à $(\Delta - \Gamma_E - R)(\zeta_0)$ est valeur asymptotique de $f(z)$ en un point de E arbitrairement voisin de ζ_0 (⁴);

(¹) *J. Math. Soc. Japan*, 1, 1950, p. 275.

(²) A ma connaissance; mais de nombreux périodiques japonais récents manquent à Paris.

(³) $\Delta(\zeta_0)$, $\Gamma(\zeta_0)$, $\Gamma_E(\zeta_0)$, $R(\zeta_0)$, $A(\zeta_0)$ sont souvent notés $S_{\zeta_0}^{(D)}$, $S_{\zeta_0}^{(C)}$, $S_{\zeta_0}^{*(C)}$, $R_{\zeta_0}^{(D)}$, $\Gamma_{\zeta_0}^{(D)}$.

(⁴) K. Noshiro, *Jour. Fac. Sc. Hokkaido*, 6, 1938, p. 217.

b. que, sauf si $\Gamma_E(\zeta_0)$ est vide et $\Delta(\zeta_0)$ réduit à un point, $(\Delta-\Gamma_E)(\zeta_0)$ est ouvert [5];

c. que l'ensemble des valeurs exceptionnelles [c'est-à-dire $\notin R(\zeta_0)$] contenues dans une composante connexe Ω de $(\Delta-\Gamma_E)(\zeta_0)$ est de capacité nulle [6];

d. que, si D est simplement connexe, cet ensemble comprend au plus deux points [1];

e. qu'il en est de même si E est réduit au point ζ_0 [7].

Les points ζ de E tels que $\Gamma_E(\zeta)$ soit vide et $\Delta(\zeta)$ réduit à un point forment un ensemble E_1 qui, ajouté à D, constitue un nouveau domaine D_1 où $f(z)$ est encore méromorphe [8]. Si U est un domaine tel que $\overline{U}\subset\Omega$ et r assez petit pour que $|\zeta-\zeta_0|\leqq r$ et $\zeta\in C-E$ entraînent $\overline{U}$ et $\Delta(\zeta)$ disjoints, alors (propriété *b*), pour tout $\zeta\in E$ tel que $|\zeta-\zeta_0|<r$, on a, soit $\zeta\in E_1$, soit $\Delta(\zeta)\supset\overline{U}$ [ce que nous noterons $\zeta\in E(U)$], soit U et $\Delta(\zeta)$ disjoints. Si $\zeta_0\notin E'_1$, alors, pour deux domaines U_1, U_2, tels que $\overline{U}_1$ et $\overline{U}_2$ soient contenus dans la même Ω, les ensembles $E(U_1)$, $E(U_2)$ coïncident au voisinage de ζ_0, et par suite $(\Gamma-\Gamma_E)(\zeta_0)$, s'il n'est pas vide, est la réunion de certaines Ω, donc ouvert; il n'en est plus ainsi si $\zeta_0\in E'_1$.

La démonstration de *d* par M. Noshiro [1] établit l'incompatibilité des conditions suivantes :

f. Une Ω contient un domaine de Jordan U et sa frontière L, U contient les points w_0, w_1; D contient un domaine *simplement connexe* δ dont la frontière (à l'exception peut-être d'un ensemble *fermé* de points de D) ne comprend que des points de E et des points de D où $f(z)\in L$; $f(\delta)\subset U-w_0-w_1$; δ contient un arc de Jordan γ aboutissant en un point de E et sur lequel $f(z)\to w_0$.

De cet énoncé négatif, on déduit facilement *e* et même :

THÉORÈME 1. — *Si* E *est dénombrable, l'ensemble des valeurs exceptionnelles contenues dans une* Ω *comprend au plus deux points si* $\zeta_0\notin E'_1$, *est au plus dénombrable si* $\zeta_0\in E'_1$.

Dans le premier cas, on imagine trois valeurs exceptionnelles w_0, w_1 dans U, w_2 sur L; l'arc γ s'obtient en appliquant *a*, soit au point ζ_0 (cas $E=\zeta_0$), soit en un point *isolé* ζ de E(U) assez voisin de ζ_0 (cas E dénombrable); la composante connexe δ, contenant γ, de l'intersection de D, de $f^{-1}(U)$ et d'un cercle ouvert de centre ζ_0 ou ζ, de rayon r, est simplement connexe pour r assez petit.

THÉORÈME 2. — *Si chaque point de* E *appartient à un continu non ponctuel disjoint à* D, *chaque* Ω *contient au plus quatre valeurs exceptionnelles.*

On en imagine cinq, soit w_0, w_1, w'_0, w'_1, w_2, avec deux domaines de Jordan,

---

[5] M. TSUJI, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 19, 1943, p. 60.

[6] S. KAMETANI, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 17, 1941, p. 429.

[7] K. KUNUGUI, *Jap. Jour. Math.*, 18, 1942, p. 1.

[8] R. NEVANLINNA, *Eindeutige analytische Funktionen.*

U contenant w_0, w_1, U′ contenant w'_0, w'_1, dont les frontières L, L′ ont l'unique point commun w_2 (tout cela dans Ω); on peut, ou bien réaliser les conditions f, ou bien trouver dans D une suite de domaines δ_n tels que : δ_n est disjoint à δ_{n-1} et intérieur à une courbe fermée simple l_{n-1} tracée dans δ_{n-1}, $f(\delta_{2p+1}) \subset U$, $f(\delta_{2p}) \subset U'$; alors, si k_n est le continu formé de l_n et son intérieur, $\cap k_n$ est réduit à un point ζ_1 de E, d'où contradiction.

Si l'on abandonne l'hypothèse faite sur E, le raisonnement met simplement en évidence un point ζ_1 de E tel que $A(\zeta_1)$ contienne au plus le point w_2; si même Ω contient une sixième valeur exceptionnelle w'_2, on peut prendre L et L′ disjointes et affirmer que $A(\zeta_1)$ est vide. Ainsi :

Théorème 3. — *Si une Ω contient cinq valeurs exceptionnelles, ζ_0 est point d'accumulation de points ζ_1 de E tels que $A(\zeta_1)$ contienne au plus un point, ou même soit vide si Ω contient six valeurs exceptionnelles et $\zeta_0 \notin E'_1$.*

Reste à savoir si les théorèmes 2 et 3 ne peuvent être améliorés.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le théorème de Kuttner.*

Note de M. **Marc Zamansky**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Généralisation du théorème de Kuttner. L'hypothèse de la convergence de la série trigonométrique et de la sommabilité (C, 1) de la série conjuguée sur un ensemble E de mesure positive, peuvent être remplacées par les sommabilités (C, p) et (C, q) respectivement ($q > p$). La série conjuguée est alors presque partout sur E sommable (C, p) moyennant une condition portant sur les coefficients a_k et b_k, plus générale que $a_k = o(1)$, $b_k = o(1)$.

On connaît le théorème de Kuttner [1] : *Si une série trigonométrique converge et si la conjuguée est sommable* (C, 1) *sur un même ensemble* E *de mesure positive, la conjuguée converge presque partout sur* E.

L'objet de cette Note est d'indiquer un résultat plus général où interviennent les sommations (C, p) (moyennes de Cesaro d'ordre p).

Soit (S) $\sum_{k=1}^{\infty} u_k$ une série numérique, $g(u)$ une fonction sommatoire que nous supposons nulle pour $u < 0$ et $u > 1$ et telle que $g(0) = 1$, $g(1) = 0$. $g(u)$ définit un procédé de sommation de (S) et l'on considère les sommes

$$T_n(g) = \sum_{k=1}^{n} g\left(\frac{k}{n}\right) u_k,$$

que nous écrivons $T_n(g, x)$ lorsque u_k est fonction de la variable (réelle) x. Nous appelons un tel procédé « *procédé* (g) » ou « *procédé* $[T_n(g)]$ » ou « (g) ».

(1) *Journal of London Mathematical Society*, 12, 1935, p. 131. *Voir*, par exemple : Hardy et Rogosynski, *Fourier Series* (*Cambridge Tracts*, n° 38, p. 82).

Nous disons pour abréger « le procédé (g) converge » ou bien « (S) est sommable (g) » au lieu de « les sommes $T_n(g)$ ont une limite finie pour $n\infty$ » et « les procédés (g) et (g_1) sont équivalents » au lieu de « les sommes $T_n(g)$ ont une limite finie pour $n\infty$, si, et seulement si, les sommes $T_n(g_1)$ ont même limite ».

Rappelons que les procédés (C, p) et $(1-u)^p$ sont équivalents. Voici quelques lemmes qui nous ont servi.

Soit

$$S_k = \sum_{m=1}^{k} u_m.$$

1° *Soit*

$$S_n^p = \frac{\sum_{k=1}^{n} C_{k+p-2}^{p-1} S_k}{C_{n+p-1}^{p}};$$

[*ce procédé de sommation est défini avec les mêmes coefficients que les procédés* (C, p)]. *Nous nous bornerons à p entier* > 0.

Si (S_n^p) *converge,* $(1-u)$ *converge vers la même limite.*

2° *Si* $(1-u)$ *converge, tout procédé* (g) *converge dès que* g'' *est bornée* (*résultat bien connu*);

3° *Si* $(1-u)^p$ *converge,* (S_n^p) *converge vers la même limite*. D'où l'on déduit : *les procédés* $(1-u)^p$ *sont tous équivalents* $(p \geq 1)$.

4° *Si* $(1-u)^p$ *converge, tout procédé* (g) *tel que* $u=1$ *soit zéro d'ordre p au moins de* $g(u)$ *converge vers la même limite* ($g^{(p+1)}$ étant bornée).

Soit alors

$$\text{(T)} \qquad \sum_{k=1}^{\infty} A_k(x), \qquad A_k(x) = a_k \cos kx + b_k \sin kx,$$

$$\text{(T}^*\text{)} \qquad \sum_{k=1}^{\infty} A_k^*(x), \qquad A_k^*(x) = b_k \cos kx - a_k \sin kx.$$

On peut déterminer un nombre fini m de constantes α_ν telles que le procédé $g(u) = (1-u)^p \left[1 - \sum_{\nu=1}^{m} \sin \alpha_\nu u\right]$ admette $u=1$ pour zéro d'ordre q au moins ($q > p$), q étant un entier > 0 donné. On peut par exemple partir de $\gamma_1(t) = 1 - \cos \pi t/2$, où $t = 1-u$ et utiliser les différences Δ_{2p} qui nous ont déjà servi : $\gamma_2(t) = \gamma_1(t) - 2^2 \gamma_1(t/2)$, $\gamma_4(t) = \gamma_2(t) - 2^4 \gamma_2(t/2)$, etc.

On a alors

$$(1) \quad \sum_{\nu=1}^{m} T_n\left[(1-u)^p,\, x + \frac{\alpha_\nu}{n}\right] = \sum_{\nu=1}^{m} T_n[(1-u)^p \cos \alpha_\nu u,\, x]$$
$$+ T_n^*[(1-u)^p,\, x] - T_n\left[(1-u)^p\left(1 - \sum_{\nu=1}^{m} \sin \alpha_\nu u\right),\, x\right].$$

On suppose alors (T) sommable (C, p) sur un ensemble E de mesure positive et (T$^\cdot$) sommable (C, q) sur E pour un certain $q > p$.

Comme dans la démonstration du théorème de Kuttner, on utilise le théorème d'Egoroff. Mais nous sommes amenés à remplacer dans le premier membre de (1) α_ν/n par $\alpha_\nu/n + h_n^\nu$ où $h_n^\nu = O(1/n^2)$. Lorsque l'on suppose que (T) converge sur E, alors $a_k = o(1)$, $b_k = o(1)$ donc $S'_n(x) = o(n^2)$ uniformément en x. Nous sommes donc amenés à supposer que

$$T'_n[(1-u)^p, x] = o(n^2)$$

uniformément en x et pour cela il suffit de supposer que

$$\sum_{k=1}^{n} k\left(1-\frac{k}{n}\right)^p (|a_k| + |b_k|) = o(n^2).$$

On peut alors énoncer le résultat suivant

Théorème. — *Soit* (T) $\sum_1^\infty (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$ *une série trigonométrique telle que pour l'entier* $p \geq 0$, $\sum_{k=1}^{n} k\left(1-\frac{k}{n}\right)^p (|a_k| + |b_k|) = o(n^2)$ [*Cas particuliers :* 1° $a_k = o(1)$, $b_k = o(1)$; 2° *il existe un entier m tel que* $\sum_{k+1}^{n} k^m(|a_k| + |b_k|) = o(n^{m+1})$].

Si sur un ensemble E *de mesure positive,* (T) *est sommable* (C, p) *et la série conjuguée* (T$^\cdot$) *sommable* (C, q) *au moins pour un entier* $q > p$, *alors* (T$^\cdot$) *est presque partout sur* E *sommable* (C, p).

TOPOLOGIE. — *Ensembles boréliens et analytiques dans les espaces topologiques.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

En vue d'une théorie des fonctions non additives d'ensembles, on définit et l'on étudie la classe des sous-ensembles des espaces séparés engendrée à partir des compacts par réunions ou intersections dénombrables et par applications continues.

Il y a des difficultés à étendre à tout espace topologique E les résultats classiques concernant la représentation paramétrique des ensembles boréliens. Par exemple, dans ce cadre général, tout sous-ensemble de E est l'image continue et biunivoque d'un ouvert d'un espace compact convenable. Pour obtenir des théorèmes intéressants on est donc conduit à introduire des notions nouvelles.

Définition 1. — On appelle *corps boréliens* sur un ensemble E, un ensemble $\mathcal{B}$

(*) Séance du 28 mai 1951.

de parties de E, qui contient l'intersection et la réunion de toute sous-famille *dénombrable* d'éléments de $\mathcal{B}$.

Définition 2. — Si E est un espace topologique séparé, on appelle *corps* K-*borélien* de E le plus petit corps borélien $\mathcal{B}(K)$ sur E qui contient tout compact de E.

Classification des ensembles K-*boréliens*. — On peut montrer que le corps K-borélien de E est la réunion croissante d'une suite transfinie de type Ω de classes

$$K_0, \quad K_1, \quad \ldots, \quad K_\alpha, \quad \ldots \qquad (\alpha < \Omega),$$

où 1° K_0 désigne l'ensemble des compacts de E; 2° K_α désigne l'ensemble des intersections (resp. réunions) dénombrables d'éléments appartenant à des K_β où $\beta < \alpha$ si α est pair (resp. impair), les nombres α limites étant considérés comme pairs.

On désignera les classes à indices finis par K, K_σ, $K_{\sigma\delta}$, ... et l'on dira par exemple, pour abréger, qu'un ensemble est un $K_{\sigma\delta}$ s'il appartient à la classe $K_{\sigma\delta}$.

Remarques immédiates. — 1° Toute réunion ou intersection finie d'ensembles K_α est un K_α. Toute intersection (resp. réunion) dénombrable d'ensembles K_α est un K_α si α est pair (resp. impair);

2° tout ensemble K-borélien est sous-ensemble d'un K_σ de E. Ceci implique par exemple que si E est métrique complet et séparable, tout ensemble borélien (au sens classique) de E n'est pas un K-borélien.

THÉORÈME 1. — *Si* E *est séparé, tout* K-*borélien de* E *est l'image continue d'un* $K_{\sigma\delta}$ *d'un espace compact.*

Plus précisément, si A *est un* K-*borélien de* E, *il existe un espace compact* F, *un* $B \subset F$ (*où* B *est un* $K_{\sigma\delta}$ *de* F), *et une application continue* f *de* B *dans* E *telle que :*

1° $f(B) = A$;

2° *l'image réciproque* $f^{-1}(x)$ *de tout point* x *de* A *soit finie ou dénombrable* [*en abrégé,* A *est une image continue* ($\aleph_0$-1) *de* B].

Remarques. — 3° Dans la théorie classique, ce sont certains G_δ qui jouent le rôle de nos $K_{\sigma\delta}$; le succès de la théorie classique résulte de ce que ces G_δ sont des $K_{\sigma\delta}$.

4° Dans la théorie classique, on démontre un résultat plus précis que le nôtre, à savoir que l'application f peut être choisie biunivoque. Nous allons voir (théorème 2, c) que ceci tient à une particularité des espaces métriques.

Définition 3. — On dit que le sous-ensemble A de E séparé est un *ensemble d'unicité* si A est l'image continue et biunivoque d'un $K_{\sigma\delta}$ d'un espace compact.

THÉORÈME 2. — *a. Toute intersection dénombrable d'ensembles d'unicité l'est aussi.*

b. Toute réunion dénombrable d'ensembles d'unicité disjoints l'est aussi.

c. Si E *est tel que tout* ($K \cap G$) (G *ensemble ouvert) soit un* K_σ, *tout* K-*borélien de* E *est un ensemble d'unicité.*

Problèmes. — 1° Si le sous-ensemble A de E compact est homéomorphe à un K-borélien de classe K_α, est-ce que A est K-borélien? et si oui, A est-il de classe K_α.

2° Si E est compact, est-ce que tout ensemble d'unicité (ou plus généralement toute image continue ($\aleph_0 - 1$) d'un $K_{\sigma\delta}$ d'un espace compact) est un ensemble K-borélien de E?

Si les réponses à ces problèmes étaient positives, il serait intéressant de poser, de façon générale :

Définition 4. — Dans E séparé on appelle K_α généralisé tout ensemble homéomorphe à un K_α d'un autre espace séparé.

Dans E séparé, on appelle K-borélien généralisé toute image continue biunivoque [ou ($\aleph_0 - 1$)] d'un $K_{\sigma\delta}$ d'un espace compact.

Remarquons qu'il n'est pas certain que tout K-borélien généralisé soit un K_α généralisé.

Dans un espace métrique complet séparable, il y a identité entre la classe des boréliens au sens classique et la classe de nos K-boréliens généralisés.

ENSEMBLES ANALYTIQUES. — *Définition* 5. — Dans E séparé on appelle ensemble *analytique* toute image continue d'un $K_{\sigma\delta}$ d'un espace compact.

Propriétés simples. — Tout K-borélien et tout K-borélien généralisé sont analytiques.

Toute image continue d'un analytique, toute intersection ou réunion dénombrable d'analytiques le sont aussi.

THÉORÈME 3. — *Si* E *est séparé, tout* K-*borélien de* E (*et tout ensemble analytique situé sur un* K-*borélien de* E) *est la projection canonique sur* E *d'un* $K_{\sigma\delta}$ *de l'espace produit de* E *par un espace compact auxiliaire.*

TOPOLOGIE. — *Espaces vectoriels généraux, topologies triangulaires, transformations linéaires généralisées.* Note de M. **Karl Menger**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Des hypothèses classiques concernant la norme $|v|$ d'un vecteur v on ne retient que $|av| = a|v|$ pour $a > 0$. Outre la topologie classique « elliptique » on étudie des topologies paraboliques, hyperboliques et dégénérées. Une transformation f est appelée linéaire si elle est continue et additive au sens suivant : on a $f(v + w) = f(v) + f(w)$ pourvu que $|v|$, $|w|$, $|v + w|$ aient le même signe.

Dans un espace vectoriel, nous entendons par *norme générale*, un nombre réel $|v|$ associé à tout vecteur v et assujetti à la seule condition que $|av| = a|v|$

pour tout nombre a positif (¹). Par *corps d'étalonnage* de V nous entendons l'ensemble U de tous les vecteurs v pour lesquels ou bien $|v| \leqq 1$ ou bien $|-v| \leqq -1$. En particulier, U contient donc tous les vecteurs de norme non positive. Si le vecteur zéro est le seul tel vecteur, nous retrouvons la notation de Minkowski.

v et w étant deux vecteurs indépendants, X_{vw} dénotera l'ensemble de tous les vecteurs $av + bw$ tels que $a.b \leqq 0$. Si $|v| \neq 0 \neq |w|$, nous formons la ligne droite L_{vw} joignant les vecteurs $v/|v|$ et $w/|w|$. Si $|v| \neq 0 = |w|$, L_{vw} sera la droite joignant $v/|v|$ et w. Si $|v| = 0 = |w|$, nous entendrons par L_{vw} la droite joignant v et w. Nous dirons que U est *projectivement convexe* si pour deux vecteurs indépendants v et w de U, l'intersection de L_{vw} et X_{vw} fait toujours partie de U. D'après un théorème de M. Alt (²) généralisant le théorème classique de Minkowski, la convexité projective de U est à la fois nécessaire et suffisante pour l'inégalité triangulaire $|v+w| \leqq |v| + |w|$ soit valable quels que soient v et w. Si la condition est satisfaite, nous appellerons V un espace *triangulaire*.

Si, dans un espace triangulaire, zéro est le seul vecteur de norme non positive, nous parlerons d'un espace *défini* ou *elliptique*. Ce sont ces espaces qu'en 1922, Banach, Hahn et Wiener introduisirent indépendamment l'un de l'autre. Si V est un espace vectoriel général triangulaire, nous formons d'abord le sous-espace contenant zéro et tous les vecteurs v dégénérés, c'est-à-dire tels que $v \neq 0$ et $|v| = |-v| = 0$. On peut choisir (en général en plusieurs façons) un sous-espace V′ qui est non dégénéré (c'est-à-dire ne contient aucun vecteur dégénéré) et tel que chaque vecteur de V puisse être représenté comme la somme d'un vecteur de V′ et d'un vecteur dégénéré.

Soit V un espace triangulaire non dégénéré et non elliptique de dimension finie. L'ensemble de tous les vecteurs de normes non positives est un cône convexe et fermé dont la frontière est formée de vecteurs à norme zéro et dont l'intérieur, s'il n'est pas vide, consiste en vecteurs dont les normes sont ou bien toutes nulles, ou bien toutes négatives. Nous appelons V *semi-défini* ou *parabolique* dans le premier cas, et *indéfini* ou *hyperbolique* dans le second (³).

r étant un nombre réel donné, nous formons la sphère S_r de tous les vecteurs de norme r. Si V est parabolique, S_0 est le cône des vecteurs de normes non positives; et S_{-1} est vide. Si V est hyperbolique, S_0 est la surface de ce cône;

(¹) Les espaces vectoriels aux normes générales s'imposent commes espaces tangentiels des métriques définies par les intégrales $\int f(x, \dot{x})\, dt$. Cf. *Ergebnisse e. math. Kolloquiums*, 8, 1937, p. 1-32.

(²) *Ergebnisse e. math. Kolloquiums*, 8, 1937, p. 32 sq.

(³) *Canadian J. Math.*, 1, 1949.

S_{-1} une surface à l'intérieur du cône et concave vers zéro; tandis que S_1 est à l'extérieur de S_0 et convexe vers zéro. Les sphères S_1 et S_{-1} ont S_0 comme asymptote commune. Le plan cartésien des points (x, y) devient hyperbolique si nous posons, par exemple, $|(x, y)| = \max(x, y)$; et parabolique si $|(x, y)| = \max(|x|, y)$ ou $\max(0, x, y)$.

Soit $v_1, v_2, \ldots$ une suite donnée de vecteurs d'un espace vectoriel général. Nous appellerons *ensemble limite* de la suite et nous dénoterons par $\operatorname{Lim} v_n$ l'ensemble de tous les vecteurs v tels que les nombres $|v - v_1|, |v - v_2|, \ldots$ convergent vers zéro. Dans le plan avec la norme $|(x, y)| = \max(|x|, y)$ l'ensemble limite de la suite des vecteurs (x_n, y_n) est non vide pourvu que les nombres x_n convergent vers un nombre fini et que $\liminf y_n > -\infty$. Sous ces conditions l'ensemble limite est un rayon ou une droite selon que $\liminf y_n$ est $< \infty$ ou $= \infty$. L'ensemble limite de la suite des vecteurs $(0, n)$ est la droite $x = 0$.

La topologie d'un espace parabolique ou hyperbolique n'est pas déterminée par S_0. Si nous prenons pour S_0 le rayon $x = 0$, $y \leqq 0$, comme dans l'exemple précédant, mais définissons S_1 comme la parabole $y = 1 - x^2$, alors l'ensemble limite de la suite des vecteurs $(0, n)$ est le plan entier.

Bien que les topologies paraboliques et hyperboliques diffèrent considérablement de la topologie elliptique des espaces classiques (dont il n'existe qu'un seul type pour chaque dimension finie), la généralité des topologies triangulaires demeure assez restreinte grâce à la condition qu'elles soient compatibles avec une norme triangulaire.

Associons à tout vecteur v de V un vecteur $f(v)$ d'un espace vectoriel généralisé. La transformation f est dite *continue* si pour toute suite $v_1, v_2, \ldots$ telle que v appartienne à son ensemble limite, le vecteur $f(v)$ appartient à l'ensemble limite des vecteurs $f(v_1), f(v_2), \ldots$. Nous dirons que f est une transformation *additive* si $f(v + w) = f(v) + f(w)$ *pourvu que les normes des trois vecteurs* v, w, $v + w$ *aient le même signe*, c'est-à-dire sont ou bien toutes positives, ou toutes négatives, ou toutes 0. Nous dirons que f est une *transformation linéaire généralisée* si f est continue et additive. Dans le plan hyperbolique avec la norme $|(x, y)| = \max(x, y)$ toute transformation linéaire généralisée est composée : 1° d'une homothétie du premier quadrant qui peut être précédée par un échange des deux rayons qui forment sa frontière; 2° d'une homothétie de chacun des deux rayons qui peut être précédée par un échange; 3° d'une homothétie de la somme des trois autres quadrants. Les rapports des quatre homothéties doivent être liés par des inégalités simples.

MÉCANIQUE. — *Sur l'oscillateur non linéaire de Mathieu.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Beghin.

En appliquant le calcul de perturbations à l'équation différentielle non linéaire de Mathieu de la forme $\ddot{x}+[1+\varepsilon(A-Cx^2)\cos 2t]x=0$, on montre que dans la première approximation il existe une solution périodique stable si A et C sont du même signe.

Dans une Note précédente [1] il a été montré que certaines équations différentielles (é. d., pour abréger) non linéaires qui se présentent en coordonnées polaires sous la forme

$$\text{(A)} \qquad \frac{d\rho}{dt}=F_1(\rho, \Psi, t); \qquad \frac{d\Psi}{dt}=F_2(\rho, \Psi, t),$$

où $\rho=r^2=x^2+\dot{x}^2$; $\Psi=\text{arct}\,(\dot{x}/x)$, peuvent être ramenées à la forme classique

$$\text{(B)} \qquad \frac{d\rho}{dt}=f_1(\rho, \varphi); \qquad \frac{d\varphi}{dt}=f_2(\rho, \varphi),$$

à l'aide de la transformation suivante : on remplace l'ensemble continu de points qui définit la courbe intégrale (ρ, Ψ) par un sous-ensemble de ces points qui correspondent à $t=0, 2\pi, 4\pi, \ldots$. Si la durée du phénomène représenté par (A) est grande par rapport à une période 2π, on traite ce sous-ensemble comme approximativement continu, ce qui revient à remplacer deux suites d'équations aux différences par deux é. d. (B). Si l'on veut se servir d'une analogie physique évidente, cette transformation consiste à remplacer (A) par son *image stroboscopique* (B). L'avantage du système (B) est en ce qu'il réduit la recherche de solutions périodiques stables de (A) à la détermination de points singuliers de (B), ce qui, en général, ne présente pas de difficulté.

Dans cet ordre d'idées, nous avons étudié dans une autre Note [2] l'existence de solutions périodiques stables d'une é. d. de la forme

$$\text{(C)} \qquad \ddot{x}+x+\varepsilon[B\dot{x}+Ex^3+(A-Cx^2)x\cos 2t]=0,$$

où B, E, A et C sont des constantes et ε est un petit paramètre. En annulant une, ou plusieurs, de ces constantes, on a un nombre de cas particuliers.

Le cas où $B=E=0$ présente un intérêt particulier pour les applications et résulte d'une é. d. de la forme

$$\text{(D)} \qquad \ddot{x}+[1+\varepsilon(A-Cx^2)\cos 2t]x=0$$

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1417.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1060.

qui peut être envisagée comme une é. d. du genre Mathieu avec le point paramétrique (p. p., pour abréger) variable. Si $C=0$, c'est une é. d. de Mathieu avec le p. p. $(\varepsilon A, 1)$ dans la zone instable ([3]). On a la même conclusion si $C\neq 0$ mais $x\cong 0$, ce qui montre qu'un oscillateur physique représenté par (D) s'amorce à partir de l'état de repos.

En ramenant (D) à la forme (B), on obtient

$$\text{(E)} \qquad \frac{d\rho}{dt}=\frac{1}{4}\rho(C\rho-2A)\sin 2\varphi; \qquad \frac{d\varphi}{dt}=\frac{1}{4}(C\rho-A)\cos 2\varphi.$$

Le point singulier du système (E) est donné par une alternative : soit

$$(C\rho_0-2A)=0, \qquad \cos 2\varphi_0=0, \qquad \sin 2\varphi_0=\pm 1,$$

soit

$$(C\rho_0-A)=0, \qquad \sin 2\varphi_0=0, \qquad \cos 2\varphi_0=\pm 1.$$

L'équation en s montre que dans le premier cas (E) a un col et, dans le deuxième, un point singulier stable (un nœud ou un foyer). Donc, c'est ce deuxième cas qui donne une solution périodique stable avec une amplitude $\rho_0=A/C$ et l'une des phases $\varphi_0=0$, $\pi/2$, π, $3\pi/2$, selon les conditions initiales. Si A et C sont de signes contraires, cette solution n'existe pas, car ρ_0 est une quantité essentiellement positive.

On peut montrer que ce résultat peut être prévu, du moins qualitativement, par la théorie linéaire classique : En effet, l'étude graphique basée sur cette théorie ([3]) montre que si l'abscisse du p. p. dans la zone instable décroît, l'exposant caractéristique positif décroît aussi et vice versa. Or, comme cette abscisse est ici $\varepsilon(A-Cx^2)$, on voit que, si A et C sont du même signe et si x croît, il arrive un moment où la valeur moyenne de cet exposant caractéristique s'annule. D'autre part, on sait que si un exposant est nul ([4]), il existe une solution périodique. Le même raisonnement montre que si A et C sont de signes contraires, il n'y a pas de solution périodique. Il est impossible toutefois d'obtenir le résultat que nous avons obtenu en partant du système (B), si l'on reste dans le cadre de la théorie linéaire. Dans la deuxième approximation on trouve qu'à l'état stationnaire le point ρ, φ décrit une petite courbe fermée autour de sa valeur ρ_0, φ_0 donnée par la première approximation. Cela indique que l'exposant caractéristique oscille aussi pendant la période 2π autour de sa valeur moyenne nulle. En d'autres mots, il y a des échanges d'énergie entre l'oscillateur et la source, comme, d'ailleurs, cela a lieu dans tous les oscillateurs non linéaires ([5]).

([3]) N. W. Mc Lachlan, *Theory and application of Mathieu functions*, Clarendon Press, 1947, p. 98.

([4]) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, 1, p. 179.

([5]) N. Minorsky, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 60.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *La pression de radiation en acoustique.*
Note de M. **Jean Mercier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La notion de pression de radiation est d'origine électromagnétique. Tout corps frappé par un faisceau de radiations subit une pression dite pression de radiation. Réciproquement tout corps qui rayonne est repoussé par le faisceau qu'il émet. Et cette pression est égale à la densité de l'énergie au niveau du corps frappé ou du corps rayonnant.

Par analogie, il doit en être de même en acoustique. Cependant beaucoup de traités sont muets à ce sujet. Ceux qui en parlent supposent souvent que l'on impose à la surface frappée de suivre dans son déplacement une tranche matérielle du milieu dans lequel a lieu la propagation, de façon qu'il n'y ait pas d'ondes réfléchies.

Soient donc des ondes longitudinales et soit $X = X_0 \sin(\omega t - qx)$ le déplacement élémentaire d'une tranche d'abscisse x au repos. La vitesse a pour expression

$$u = \frac{\partial X}{\partial t} = X_0 \omega \cos(\omega t - qx)$$

et la surpression

$$\Delta p = -P \frac{\partial X}{\partial t} = P X_0 q \cos(\omega t - qx),$$

P étant égal à $p\gamma$ si la propagation a lieu dans un gaz.

Le raisonnement que l'on fait est alors le suivant. La surpression au contact de la surface frappée a pour valeur, puisque son abscisse instantanée est $(x+X)$:

$$\Delta p_1 = P X_0 q \cos[\omega t - q(x+X)],$$

soit en développant :

$$\Delta p_1 = P X_0 q [\cos(\omega t - qx) \cos qX + \sin(\omega t - qx) \sin qX],$$

ou encore en tenant compte de la faible valeur de qX qui est égal à $2\pi X/\lambda$:

$$\Delta p_1 = P X_0 q \cos(\omega t - qx) + P X_0 X q^2 \sin(\omega t - qx)$$

Le premier terme est la surpression normale, le second serait la pression de radiation $\Delta p' = P X_0 X q^2 \sin(\omega t - qx) = P X_0^2 q^2 \overline{\sin}^2 (\omega t - qx)$ avec pour valeur moyenne $P X_0^2 q^2/2$ ou $\rho X_0^2 \omega^2/2$, ρ étant la densité du milieu.

Mais le même raisonnement peut s'appliquer à une tranche matérielle quelconque. Chaque tranche se trouverait être ainsi le siège d'une surpression moyenne $\rho X_0^2 \omega^2/2$. Et c'est cette surpression générale tout au long de l'onde que l'on pourrait alors considérer comme étant la pression de radiation, sans qu'il soit alors nécessaire d'envisager un piston moteur ou une surface absorbante. En outre, il s'agirait d'une pression au sens ordinaire du mot qui

s'exercerait aussi bien sur un obstacle que sur un élément de la paroi latérale d'un tuyau, pourvu que cet élément soit lui-même animé de la vitesse u.

D'autre part, la densité de l'énergie a pour expression

$$\frac{1}{2}\rho u^2 + \frac{1}{2}\frac{\Delta p^2}{p^2}, \qquad \text{soit} \quad \mathrm{U} = \left[\frac{1}{2}\rho \mathrm{X}_0^2\omega^2 + \frac{\mathrm{P}\mathrm{X}_0^2 q^2}{2}\right]\overline{\cos}^2(\omega t - qx) = \rho \mathrm{X}_0^2\omega^2\,\overline{\cos}^2(\omega t - qx).$$

Les valeurs moyennes de $\Delta p'$ et de U sont bien les mêmes, mais non leurs valeurs instantanées, puisqu'elles sont respectivement régies par un $\overline{\sin}^2$ et un $\overline{\cos}^2$. Elles ne sont donc pas égales et le raisonnement fait n'est pas correct. En fait il pêche par la base.

Pour établir l'équation de propagation, en effet, on considère une tranche matérielle limitée au repos par deux plans d'abscisses x et $(x + dx)$. Les déplacements étant X et $(\mathrm{X} + d\mathrm{X})$, la dilatation a pour valeur $\theta = d\mathrm{X}/dx$, d'où pour la surpression $\Delta p = -\mathrm{P}(\partial \mathrm{X}/\partial x)$.

$\Delta p'$ n'est donc pas la surpression de la tranche dont l'abscisse au repos est x et actuellement $(x + \mathrm{X})$. C'est $\Delta p = \mathrm{P}\mathrm{X}_0 q \cos(\omega t - qx)$ et dont la valeur moyenne est nulle.

D'ailleurs, le même raisonnement étendu aux ondes stationnaires conduirait au résultat paradoxal suivant : la pression de radiation subie par un obstacle sur lequel il y a réflexion totale serait nulle alors qu'elle devrait être deux fois plus forte que s'il y avait eu simple absorption des ondes incidentes.

Pour évaluer la pression de radiation, nous devrons donc procéder tout autrement. Voici, par exemple, une façon très simple de raisonner. Commençons par nous rappeler qu'au cours de la propagation d'une perturbation, l'énergie passe alternativement de la forme cinétique à la forme élastique et inversement, comme le long d'un train. S'il s'agit d'un ressort, chaque spire joue à la fois le rôle de wagon et de ressort. Or ici, aussi élémentaire que nous supposions une tranche matérielle, les particules élémentaires y sont en nombre tel que nous ne pouvons pratiquement raisonner simultanément que sur un nombre infini de wagons moléculaires. Si bien qu'à chaque instant, dans cette tranche l'énergie cinétique y est égale à l'énergie potentielle. Il s'agit bien toujours d'énergie qui se propage, mais par une course de relais, sans être accompagnée de son support comme dans un condensateur ordinaire d'énergie cinétique $1/2\ mu^2$.

Mais une telle énergie, comme toute énergie, est le produit de deux facteurs, un facteur de qualité et un facteur de quantité. Ici, ce sont la vitesse de propagation et la quantité de mouvement. Lorsqu'un corps de vitesse v_2 arrive en effet sur un corps plus lent de vitesse v_1, la quantité de mouvement $d\mu$ se conserve en passant de l'un des corps à l'autre et l'énergie $d\mu(v_2 - v_1)$ change de forme.

S'il y a par conséquent absorption d'ondes progressives par un obstacle

disposé normalement, l'énergie absorbée par unité de surface et en un temps dt a pour valeur $UV\,dt$, U étant la densité énergétique des ondes au contact même de l'obstacle. La variation de vitesse est V et la quantité de mouvement intéressée est alors $d\mu = U\,dt$.

Mais d'autre part, d'après la loi fondamentale de la dynamique, la force exercée, c'est-à-dire ici la pression puisqu'il s'agit de l'unité de surface, est égale à $d\mu/dt$, c'est-à-dire à U la densité d'énergie. Et cela à chaque instant et quelle que soit la nature des ondes incidentes, ondes de choc ou ondes sinusoïdales et sans que l'on ait à considérer une valeur moyenne. Et quelle que soit aussi la valeur de la condensation, pourvu que l'on prenne pour V la valeur de la vitesse de propagation à la hauteur de l'obstacle. Dans le cas d'une réflexion totale, la variation de la quantité de mouvement étant doublée, la pression de radiation est elle-même doublée.

Cette pression, d'autre part, est essentiellement de nature vectorielle. Cela ressort avec évidence de notre raisonnement. Ce dernier est d'ailleurs d'application très générale.

ASTROPHYSIQUE. — *Polarisation de la lumière diffusée de N. G. C.* 7023. Note de Mme **Marie-Thérèse Martel**, présentée par M. Bernard Lyot.

La mesure de la proportion de lumière polarisée dans les nébuleuses à spectre continu peut contribuer à renseigner sur la nature, les dimensions et la répartition spatiale des particules diffusantes.

J'ai cherché à appliquer à cette étude, encore peu avancée, le polariscope imaginé par B. Lyot et A. Dollfus ([1]). L'appareil que j'ai construit comprend une grille formée de bandes parallèles, équidistantes, de 2 mm de large, en cellophane demi-onde, découpées à 45° de l'axe optique et séparées par des intervalles de 2 mm également. La grille est suivie d'un rhomboèdre de spath dont le dédoublement est égal à la largeur d'une bande. On place la grille au foyer d'un télescope et on la photographie au moyen d'un objectif de 50 mm de focale et de 33 mm d'ouverture. La cellophane utilisée étant exactement demi-onde pour la radiation 5 240 Å, les clichés ont été pris sur plaque Eastman 103 *a* G, à travers un filtre jaune. La mesure du contraste entre les images des bandes adjacentes permet d'évaluer la proportion de lumière polarisée. A cet effet, chaque plaque est étalonnée avec un sensitomètre à tubes muni du même filtre.

Les premières observations, faites au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, ont porté sur la nébuleuse N.G.C. 7023 pour laquelle L. G. Henyey ([2]) a trouvé déjà un degré moyen de polarisation

---

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1773.
([2]) *Astrophys. J.*, 84, 1936, p. 609.

voisin de 12 %. Les densités optiques ont été mesurées en de nombreux points, au microphotomètre photoélectrique de A. Lallemand (3). Comme chaque point de la plaque reçoit l'image ordinaire d'une bande de la grille et l'image extraordinaire provenant de l'intervalle adjacent, on ne peut obtenir que la proportion de lumière polarisée moyenne correspondant à au moins une bande de forte densité et les deux bandes de densité plus faible qui l'encadrent (4).

Les poses d'une durée de 1 h 30 mn à 2 h ont été faites en donnant à la grille trois orientations différant entre elles de 45°. La mesure des différents clichés confirme le fait que la polarisation est sensiblement radiale. La figure 1 donne le pourcentage de lumière polarisée, mesurée suivant deux axes parallèle et perpendiculaire au cercle horaire de la nébuleuse, à des intervalles de 0′6 environ jusqu'à des distances au plus égales à 2′2 de l'étoile centrale. Les mesures se rapportent uniquement au spectre continu de la nébuleuse, car les clichés que j'ai obtenus en même temps avec le spectrographe nébulaire fixé sur le télescope, ne montrent que la raie d'émission H_α, pour laquelle la sensibilité de la plaque est nulle.

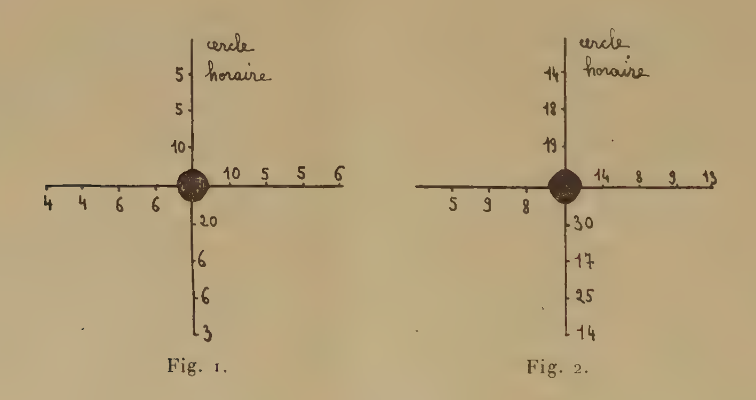


Fig. 1. Fig. 2.

Les valeurs précédentes, qui correspondent aux résultats bruts des mesures, se rapportent à la lumière provenant à la fois de la nébuleuse et du ciel nocturne superposé. D'autre part, elles peuvent être affectées par une faible polarisation instrumentale. Pour tenir compte de la brillance du ciel nocturne (qui est de l'ordre de 1/3 de la brillance totale des régions les plus lumineuses) et de sa polarisation possible, j'ai photographié sur la même plaque que la nébuleuse une région du ciel voisine et dépourvue d'étoiles brillantes. La mesure des densités conduit, pour la lumière du

(3) *Revue d'Optique*, 15, 1936, p. 109.

(4) Cet inconvénient n'existerait pas, si l'on avait utilisé comme Y. Öhman (*Monthly Notice*, 99, 1949, p. 624) une grille formée de bandes opaques équidistantes, mais on aurait eu deux fois moins de lumière.

ciel nocturne, à une proportion de lumière polarisée de 2 % (en admettant que le plan de polarisation passe par le Soleil), en bon accord avec les mesures J. Dufay ([5]) pour la même distance angulaire au Soleil. Cet accord indique l'absence d'une polarisation instrumentale importante. Les proportions de lumière polarisée dans la nébuleuse, compte tenu de la brillance et de la polarisation du ciel nocturne sont sensiblement accrues. Elles sont données sur la figure 2.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de trois étoiles à raies métalliques*. Note de M. **Jacques Berger** et Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

Les étoiles dites « à raies métalliques », qui sont des membres de la population II, présentent de grandes difficultés de classification : le type spectral que l'on est amené à attribuer à l'une de ces étoiles peut varier considérablement (par exemple de A2 à F6) suivant le critère choisi pour la classer (*voir* les deux dernières colonnes du tableau II). Les critères employés jusqu'ici reposant tous sur la variation des intensités relatives de raies d'absorption, il était intéressant d'essayer d'appliquer à ces étoiles les méthodes de classification déduites des propriétés de leur spectre continu [grandeur de la discontinuité de Balmer, température de couleur ([1])], car ces propriétés sont conditionnées par le principal constituant des atmosphères stellaires, l'hydrogène.

La présente étude a été faite à l'aide du même spectrographe que celle des sous-naines ([2]). Ce spectrographe était fixé au foyer Cassegrain du télescope de 81 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. L'étoile connue à laquelle ont été comparées toutes les étoiles dont il va être question était η Aurigæ.

Les magnitudes des étoiles considérées, très comparables entre elles, ont permis d'opérer à temps de pose constant, en affaiblissant η Aurigæ à l'aide de diaphragmes placés dans le spectrographe.

Le tableau I donne, dans sa première colonne, la liste des étoiles étudiées, étoiles à raies métalliques et étoiles normales de divers types, dans la seconde les types spectraux suivant Morgan, Keenan, Kellmann, les étoiles à raies métalliques étant indiquées par la lettre *m*.

Les trois colonnes suivantes qui contiennent les résultats, donnent pour chaque étoile respectivement la différence Δ D entre la discontinuité de Balmer de l'étoile et celle de η Aur et les deux gradients de l'étoile par rapport à η Aur

---

([5]) *Thèse* (*Bulletin de l'Observatoire de Lyon*, 10, n° 9, p. 117).

([1]) Les étoiles « à raies métalliques » qui nous sont accessibles sont suffisamment proches pour que l'absorption continue interstellaire ne soit pas à craindre.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2076.

relatifs au domaine bleu violet (G_1) et aux longueurs d'onde plus courtes que la limite de Balmer (G_2).

Tableau I.

★	Type.	Δ D.	G_1.	G_2.
ζ U Ma ft (3).......	m	+0,21	+0,66	+0,90
15 U Ma............	m	+0,10	+1,07	+1,24
τ U Ma............	m	+0,03	+1,35	+1,36
γ U Ma............	A 0 V	+0,29	+0,21	+0,68
ζ U Ma br (4)......	A 2 V	+0,26	+0,25	+0,69
38 Lyn.............	A 3 V	+0,25	+0,33	+0,85
ε Cep.............	F 0 V	+0,15	+0,95	+1,165
78 U Ma............	F 2 V	−0,01	+1,24	+1,16
σ^2 U Ma............	F 8 IV	−0,06	+1,30	+1,40

Les résultats obtenus pour les six étoiles normales ont été rassemblés en trois graphiques donnant respectivement la variation des quantités Δ D, G_1, G_2 en fonction du type spectral. Chacun de ces graphiques permet une détermination indépendante du type de chacune des trois étoiles à raies métalliques, en imaginant que ces étoiles soient assimilables à la série principale. Les colonnes 2, 3, 4 du tableau II donnent les résultats, et les colonnes 5 et 6 rappellent les types qu'avaient fournis les autres méthodes (intensité de la raie K, intensité des raies métalliques).

Tableau II.

	Type déterminé d'après				
★	ΔD.	G_1.	G_2.	raies K.	raies mét.
ζU Ma ft.........	A 7	A 7	A 5	A 2	A 7
15U Ma.........	F 0	F 1	F 5	A 3	F 5 IV–F 0 II–III
τU Ma..........	F 2	F 5	F 6	A 3	F 6 II

Si nous avions eu les données suffisantes pour comparer ces étoiles à des géantes ou supergéantes bien classées, nous aurions trouvé d'autres types (par exemple, pour 15 U Ma, ΔD peut conduire aussi bien au type F 5 II qu'au type F 0 V).

En résumé, les types que nous pouvons attribuer aux étoiles étudiées ne diffèrent pas beaucoup de ceux qui résultent de la considération des raies métalliques. Mais il semble bien, néanmoins, que ces étoiles ne peuvent entrer dans les classes spectrales habituelles.

(3) Composante faible de ζ U Ma.
(4) Composante brillante de ζ U Ma.

THERMODYNAMIQUE. — *Influence de la richesse en carburant sur le rapport volumique de compression critique de détonation et comparaison avec les résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Bernard Salé**, **Max Serruys** et **Rostislav Vichnievsky**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le rapport volumique de compression correspondant à l'apparition du cliquetis dans les moteurs à explosion, dont la valeur est d'une considération essentielle dans la pratique, dépend entre autres facteurs de la richesse du mélange carburé.

L'objet de cette Note est de montrer la possibilité d'évaluer *a priori* les variations du rapport volumique de compression critique en fonction de la richesse et de préciser le bon accord des résultats expérimentaux avec cette évaluation.

Dans un moteur à explosion les conditions initiales de la phase de combustion sont définies par la valeur de la température et de la pression en fin de compression. Elles varient essentiellement avec la proportion des gaz brûlés chauds du cycle précédent restant dans le cylindre au moment de la fermeture de la soupape d'admission. En tenant compte des conditions initiales précédentes, il est aisé de calculer la pression finale de combustion à volume constant et d'en déduire la température de l'ultime tranche du mélange frais avant son inflammation.

Ces calculs montrent qu'avec les hypothèses admises et pour une pression d'admission donnée, la richesse n'influe que peu sur la température de cette ultime tranche. Par contre la pression calculée correspondante varie notablement avec la richesse, passant pour le rapport volumique 8, de 73,5 kg : cm² à la richesse 1,25 à 65,5 kg : cm² pour la richesse 0,834, soit un écart de 8 %. Cela résulte de la variation du pouvoir calorifique du mélange avec la richesse et de la dilution des gaz frais par les gaz brûlés résiduels.

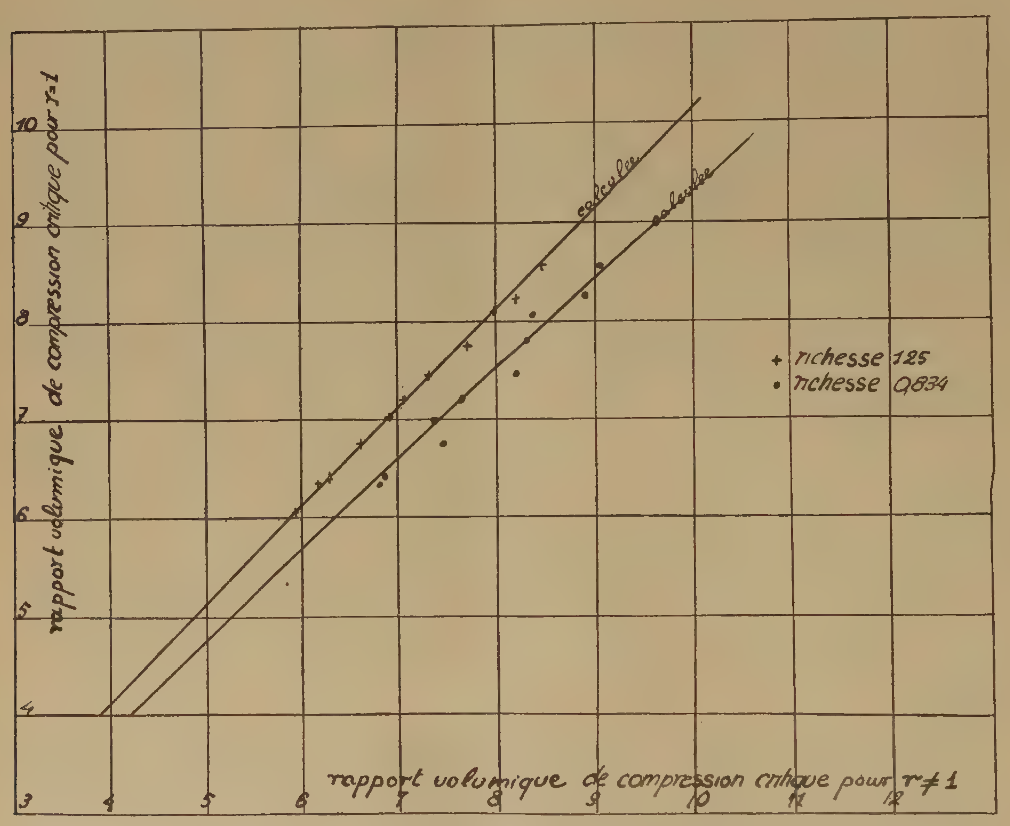
Par ailleurs, pour un mélange carburé donné, on peut admettre que l'apparition du cliquetis a lieu lorsque la tranche ultime des gaz vierges est portée avant de brûler à une pression et une température déterminées par la courbe d'auto-inflammation du mélange [1]. L'allure de ces courbes d'auto-inflammation, aux pressions rencontrées dans le mélange non encore brûlé en fin de combustion, montre que l'auto-inflammation dépend dans ce cas essentiellement de la pression. En outre, l'expérience montre que la courbe d'auto-inflammation ne dépend pratiquement pas de la richesse dans le domaine étroit du fonctionnement des moteurs à explosion.

(*) Séance du 28 mai 1951.

(1) D. C. Pastell, *S. A. E. Journal*, septembre 1950, p. 70.

Finalement, il apparaît qu'on doit pouvoir calculer le rapport volumique critique correspondant à l'apparition du cliquetis, pour une richesse donnée, en admettant que ce rapport volumique correspond à la même pression atteinte dans la charge restante quelle que soit la richesse (ce qui revient à étendre à des mélanges de richesses différentes la notion de pression limite de détonation indiquée par l'expérience) (²).

Nous avons mesuré expérimentalement les rapports volumiques de compression critiques pour différents mélanges d'iso-octane et heptane en repérant l'apparition du cliquetis sur un moteur monocylindrique à compression variable I. F. P. Renault, C. N. R. S.



Vérification expérimentale des relations théoriques entre les rapports volumiques critiques de compression à la richesse 1 et aux richesses 0,834 et 1,25 pour des mélanges d'iso-octane et d'heptane.

La figure 1 montre que pour les différents mélanges d'iso-octane et heptane les rapports volumiques critiques définis par l'identité de pression et calculés pour les richesses 1,25 et 0,834 varient à peu près linéairement en fonction du rapport volumique critique correspondant à la richesse 1.

(²) M. Serruys, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, n° 103, p. 179-182.

On voit que, malgré les hypothèses simplificatrices admises pour le calcul, la coïncidence des résultats théoriques et expérimentaux est très satisfaisante à la richesse 1,25 et que l'écart ne dépasse pas 4 % du rapport volumique pour la richesse 0,834.

THERMODYNAMIQUE. — *Essai d'interprétation de la dissolution d'un solide dans un gaz comprimé.* Note de MM. **Stéphane Robin**, **Boris Vodar** et **René Bergeon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

A basse pression, la relation $\log_{10} m = a + b\rho$ peut être tirée directement de la formule de Poynting [1]. Dans la démonstration de celle-ci, on suppose le gaz parfait, ce qui ne peut être exact lorsque le solide A est vaporisé dans un gaz B comprimé à 1 000 atmosphères. La forme linéaire en ρ peut être retrouvée en admettant en seconde approximation que la vapeur suit la même relation : $pV = \Phi(\rho, T)$ que le gaz comprimé ; on trouve alors que l'augmentation de la tension de vapeur du solide comprimé peut être représentée par : $\mathrm{Log}_e(m/m_0) = \rho v/22400$ (v = volume molaire en cm^3 du solide, ρ = densité du gaz en amagats), expression indépendante de la nature de B. Mais la formule de Poynting, même présentée sous cette forme, est généralement insuffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux, les interactions entre les molécules A et B tendant à augmenter m. Les calculs qui suivent en tiennent compte.

Supposons que les deux composants de la phase gazeuse obéissent à une équation limitée au second coefficient du viriel : $pV = RT[1 + B(T)/V]$ [2]. Le phénanthrène étant en équilibre dans les phases liquide et gazeuse, ses potentiels chimiques μ_s et μ_g dans ces deux phases sont égaux. Calculés par la thermodynamique statistique [3], ils ont respectivement pour valeurs :

$$\mu_s = \varepsilon_0 - \chi + kT\frac{n_A + n_B}{V}\,\frac{v}{\mathfrak{N}} + f(T)$$

et

$$\mu_g = \varepsilon_0 + kT\,\mathrm{Log}_e\frac{n_A}{\Phi_A V} + kT\frac{n_B}{V}\,2B_{AB}(T) + kT\frac{n_A}{V}\,2B_{AA}(T),$$

$$\left[B_{ij}(T) = \frac{1}{2}\int_0^\infty\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}}\right)4\pi r^2\,dr\right]$$

(χ = variation d'énergie de la molécule A dans son état fondamental entre le

---

(1) *Phil. Mag.*, **12**, 1881, p. 32; S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1840.

(2) Cette équation n'est pas valable pour les fortes densités, mais elle constitue un progrès par rapport à celle des gaz parfaits ; il est possible en principe de reprendre des calculs analogues à partir d'équations d'état plus compliquées.

(3) R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1949.

solide et la vapeur à basse pression; χ ne varie donc pas avec ρ; on suppose $\chi = 0$ dans la vapeur; $\varepsilon_0 =$ constante qui dépend de l'état de référence adopté dans la mesure de χ; n_A et $n_B =$ nombres des molécules d'espèces A et B dans la phase gazeuse de volume V; $\Phi_A =$ fonction de partition ne dépendant que de T; $\varepsilon_{AB} =$ potentiel d'interaction entre les molécules A et B).

Si l'on néglige n_A devant n_B (faibles concentrations) et si l'on remarque que $n_A/V = \text{const.} \times m = \alpha m$ et $n_B/V = \text{const.} \times \rho = (\mathcal{N}/M)\rho$ (M = masse moléculaire du gaz, $\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro), on obtient

$$\text{Log}_e m = \rho\left(\frac{v}{22\,400} - 2B_{AB}\frac{\mathcal{N}}{22\,400}\right) - 2B_{AA}\alpha m + f(T),$$

A température constante, négligeant le terme $2B_{AA}\alpha m$, qui représente les interactions entre molécules A, devant $2B_{AB}\mathcal{N}\rho/22\,400$, cette égalité devient

$$(1) \qquad \text{Log}_e \frac{m}{m_0} = \frac{\rho v}{22\,400} - 2B_{AB}\frac{\mathcal{N}}{22\,400}\rho,$$

expression qui est bien de la forme

$$\text{Log}_e m = a + b\rho.$$

Le terme $\rho v/22\,400$ représente l'augmentation de tension de vapeur du solide, le terme $2B_{AB}(\mathcal{N}/22\,400)\rho$ les interactions entre molécules A et B.

Nos résultats numériques relatifs à la dissolution du phénanthrène dans N_2 comprimé peuvent être représentés par

$$\log_{10} m = 4,45 - \frac{3600}{T} + \frac{1,48}{T}\rho;$$

le terme de Poynting est $\rho v/22\,400 = 0,0067\rho$. Des trois égalités précédentes on déduit

$$(2) \qquad 75 - \frac{38\,200}{T} = \mathcal{N} B_{AB}(T).$$

Si nous utilisons le potentiel d'interaction de Lennard-Jones :

$$\varepsilon_{AB}(r) = 4\varepsilon^*_{AB}\left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{6}\right]$$

$B_{AB}(T)$ se ramène à une forme réduite $B_r(T_r)$ définie par

$$B_{AB}(T) = \frac{\pi}{6}\cdot\sigma^3_{AB}\,B_r(T_r) \qquad \text{et} \qquad T = \frac{\varepsilon^*_{AB}}{k}T_r.$$

Or $B_r(T_r)$ peut être assez bien représenté par $B_r(T_r) = 3,8 - 13/T_r$, entre 0 et 90° C. Ces trois dernières relations, avec (2), permettent de calculer σ_{AB} et ε^*_{AB}. On trouve $\sigma_{AB} \# 4$ Å et $\varepsilon^*_{AB} \# 2.10^{-14}$ ergs/degré. Cette valeur de σ_{AB} correspond à un diamètre de choc d'un ordre de grandeur raisonnable (5 Å) pour le phénanthrène. Un calcul direct et grossièrement approximatif de $\varepsilon_{AB}(r)$

utilisant les polarisabilités et les énergies d'ionisation nous a permis également de confirmer l'ordre de grandeur de $\varepsilon^{\star}_{AB}$.

Notons que dans le cas des dissolutions dans H_2 de H_2O et de C_6H_6, le terme de Poynting représente assez bien à lui seul les résultats; donc les énergies d'interaction sont faibles. Nos calculs montrent comment, par l'étude de la dissolution des solides dans les gaz, il est possible d'atteindre les interactions entre molécules différentes, difficilement accessibles par d'autres méthodes ([4]); la précision serait meilleure pour des molécules plus simples.

THERMODYNAMIQUE. — *Contrôle expérimental de la vitesse d'évaporation des goudrons.* Note de M. **André Léauté** et Mme **Anne Guigan**, présentée par M. Albert Caquot.

La mesure des pertes croissantes de masse que subissent des échantillons de goudron, maintenus à température fixe dans une étuve à circulation d'air, fournit un moyen de vérifier l'exactitude des conclusions auxquelles conduit, pour l'évaporation des goudrons, la théorie qu'a proposée l'un de nous ([1]).

Les pesées, qui, en raison de la précision requise, ne peuvent être effectuées dans l'étuve, exigent trop de temps pour qu'on puisse mener l'expérimentation relative à une température sur un unique échantillon en le réintroduisant dans l'étuve après chaque mesure de sa perte de masse. On doit évaporer autant d'échantillons qu'on veut fixer de points sur une courbe d'évaporation. Pour qu'on obtienne des résultats cohérents, le mode opératoire décrit par la norme N. F. T. 66-01 de l'Afnor doit être complété par des dispositions additionnelles; celles-ci comportent notamment ([2]) une insufflation d'air à température automatiquement réglée, l'isolement thermique de la sole tournante et la mise des résistances chauffantes hors des calorifuges appliqués contre les parois. Grâce à ces perfectionnements indispensables, des essais préliminaires menés sur de l'eau distillée ont décelé que les erreurs expérimentales atteignaient au maximum 8 ‰ de la masse initialement soumise à l'évaporation.

Dans la limite de cette précision, il est loisible de contrôler la théorie proposée. Deux circonstances particulières doivent toutefois intervenir dans le calcul. Il faut tenir compte de l'évaporation que les échantillons subissent préalablement à leur pesée initiale et de la perturbation de l'équilibre thermique de l'étuve que provoque l'introduction des échantillons.

L'évaporation avant pesée se produit lors du remplissage des coupelles standard. Du fait de leur forte viscosité, les goudrons routiers doivent être portés à plus de 50° C pour être introduits dans les cupules métalliques qui

([4]) R. J. Lunbeck et A. J. H. Boerboom, *Physica*, 17, 1951, p. 76-80

([1]) A. Léauté, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 600.

([2]) A. Guigan et A. Léauté, *Rapport à la Commission des Goudrons et Bitumes du Ministère des Travaux Publics* (sous-commission des Liants plastiques, avril 1948).

standardisent les échantillons. Le réglage de la masse initiale de cette matière visqueuse à quelques centigrammes près et la pesée exigent cinq minutes environ pour chaque coupelle; les opérations sont effectuées consécutivement sur toutes les coupelles avant qu'elles ne soient enfournées simultanément. On fait en sorte que les échantillons soient tous soumis à peu près à la même évaporation préalable, et la correction corrélative qui, dans nos expériences, correspondait à 40 minutes environ à 50° C, était égale à 0,008 de la masse initiale. Si la théorie fait prévoir une perte relative de masse Π, c'est la différence Π — 0,008 qui doit être comparée à la valeur mesurée.

La durée d'évaporation est aussi passible de correction. D'une part, elle doit être majorée de celle de l'évaporation préalable; d'autre part, elle doit être diminuée d'un montant qui traduise la perturbation apportée à la température de l'étuve par l'ouverture de la porte et par l'enfournement des cupules. Des expériences préliminaires ont montré que le régime était repris au bout de 40 à 80 minutes, de sorte que, s'agissant d'une correction, nous avons pu admettre que, dans nos mesures, la majoration et la diminution dont devait être affectée la durée mesurée d'évaporation se compensaient.

Les expériences ont porté sur un goudron, dit de Chartres, n° 1, ayant les caractéristiques suivantes : Viscosité Redwood 10 mm, à 30°C, 24 s; Brai 72° Krâmer-Sarnow, 64 %; Huile anthracénique 52 %, densité 1,101, donnant à la distillation 16 % à 270°C, 26 % à 290°C, 47 % à 320°C.

— Sur ce goudron, abstraction faite des durées inférieures à deux heures que l'enfournement perturbe à l'excès, la confrontation des valeurs théoriques et expérimentales se traduit par les chiffres ci-dessous, tous rapportés à la masse initiale :

Température 50°C.			Température 70°C.			Température 86°C.		
	Perte relative de masse.			Perte relative de masse.			Perte relative de masse.	
Heures d'étuvage.	Théorique.	Expérimentale.	Heures d'étuvage.	Théorique.	Expérimentale.	Heures d'étuvage.	Théorique.	Expérimentale.
2,5...	0,008	0,008	2.....	0,024	0,021	2,5...	0,050	0,047
5.....	0,016	0,014	4.....	0,037	0,035	3.....	0,055	0,055
8.....	0,024	0,021	8.....	0,060	0,069	4.....	0,066	0,063
16,5...	0,038	0,037	23,5...	0,107	0,109	5.....	0,075	0,075
20,5...	0,044	0,044	66.....	0,163	0,161	17,75..	0,153	0,157
24.....	0,049	0,048	71.....	0,169	0,165	—	—	—
40,5...	0,066	0,068	90,25..	0,179	0,176	—	—	—
44,5...	0,069	0,070	94,5...	0,182	0,177	—	—	—
48,5...	0,072	0,073	98,5...	0,183	0,180	—	—	—
64,5...	0,084	0,084	114.....	0,186	0,185	—	—	—
70,5...	0,087	0,087	—	—	—	—	—	—
88,5...	0,096	0,095	—	—	—	—	—	—
104.....	0,102	0,102	—	—	—	—	—	—
∞.....	0,133	—	∞ ...	0,203	—	∞ ...	0,296	—

Les divergences entre les chiffres théoriques et expérimentaux n'excèdent pas la limite de la dispersion propre à l'essai.

MAGNÉTISME. — *Antiferromagnétisme et structure dans le sesquioxyde de chrome.* Note de MM. **Gabriel Foëx** et **Jules Wucher**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'antiferromagnétisme dans les solides est généralement considéré comme lié à la structure cristalline. Il est attribué aux actions d'échange ou de superéchange entre voisins immédiats ou entre seconds voisins dans le réseau [1].

Il était intéressant de chercher ce que deviennent les propriétés magnétiques d'un composé normalement cristallisé et antiferromagnétique lorsqu'on prépare ce composé à l'état amorphe. L'oxyde chromique cristallisé, de structure rhomboédrique, est antiferromagnétique [2]. Son point λ se trouve aux environs de 330° K; aux températures plus élevées il obéit à la loi de Weiss; son moment expérimental $p_B = 3,85$ magnétons de Bohr coïncide avec le moment théorique (spin seul) de l'ion chromique.

On peut obtenir l'oxyde Cr_2O_3 amorphe, hydraté, très pur, par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate chromique suivant la méthode décrite par M. Jolibois et Mme Domine Bergès [3].

Par chauffage progressif dans le vide jusqu'à 500° C on obtient un oxyde anhydre qui, aux erreurs de dosage près, possède la composition Cr_2O_3 et qui, d'après l'analyse aux rayons X, est amorphe.

Les propriétés magnétiques de l'oxyde amorphe diffèrent grandement de celles du produit cristallisé :

1° l'antiferromagnétisme a disparu;

2° le moment atomique du chrome est devenu beaucoup plus faible que dans l'oxyde cristallisé.

Pour éliminer dans les comparaisons un effet éventuel des impuretés, nous avons préparé, à partir d'un même produit, obtenu par électrolyse, l'oxyde cristallisé et l'oxyde amorphe. On obtient le premier en chauffant à l'air l'oxyde hydraté, vert bleu, résultant de l'électrolyse. Il se produit d'abord un composé intermédiaire de formule globale CrO_2. D'après les auteurs précités [3] ce produit est amorphe. En le chauffant davantage il perd de l'oxygène vers 400° C et donne naissance à l'oxyde Cr_2O_3 vert, cristallisé.

Le produit ainsi préparé possède les propriétés magnétiques suivantes : son coefficient d'aimantation, pratiquement constant aux basses températures, croît

---

(1) Van Vleck, *Colloque de Grenoble* (*J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 262).

(2) G. Foëx et Mlle Graff, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 160.

(3) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 78 et **228**, 1949, p. 1435.

ensuite rapidement, passe par un maximum vers 350° K (point λ) et décroît ensuite suivant la loi de Weiss avec $p_B = 3,70$ et $\theta = -493°$.

Pour l'oxyde amorphe le coefficient d'aimantation décroît constamment lorsque la température monte depuis 83° K (limite des mesures), passe par une sorte de palier vers la température ordinaire et décroît ensuite à nouveau suivant la loi de Weiss.

Entre 83 et 153° K : $p_B = 2,70$, $\theta = -146°$.

Entre 370 et 500° K : $p_B = 3,21$, $\theta = -205°$.

Ce comportement rappelle celui du sesquioxyde de vanadium, V_2O_3, au-dessus de 170° K (4).

La disparition de l'antiferromagnétisme résultant du passage à l'état amorphe est conforme à ce que l'on pouvait attendre. La diminution du moment est plus surprenante. Dans l'oxyde cristallisé le moment de l'ion Cr^{+++} est dû au spin seul. On admet que l'orbite est bloquée par le *champ cristallin* (5).

Dans l'oxyde amorphe, en l'absence de champ cristallin régulier, le blocage de l'orbite pourrait être fort peu accentué. La diminution du moment pourrait en résulter. En effet il a été signalé plus d'une fois que, dans la première moitié de la famille du fer, les moments observés sont souvent inférieurs au moment de spin au lieu d'être plus grands, comme c'est le cas dans la région du nickel (6). L'ancienne théorie de Hund, qui prévoyait une compensation partielle entre moments de spin et d'orbite, paraît s'appliquer dans un certain nombre de cas.

Une interprétation des propriétés de Cr_2O_3 amorphe peut être cherchée dans cette voie. Il convient auparavant de pousser plus loin l'étude de la structure de cet oxyde par des techniques mieux adaptées que les rayons X. Des recherches dans ce sens vont être entreprises.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Application de la méthode de résonance aux machines synchrones*. Note (*) de M. **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur montre dans quelles conditions la méthode de résonance peut s'appliquer à une machine synchrone et les résultats auxquels elle permet d'aboutir.

Dans la plupart des cas, la courbe de tension des alternateurs de fabrication courante n'est pas rigoureusement sinusoïdale. Malgré les perfectionnements

---

(4) G. Foëx et J. Wucher, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 882.

(5) Van Vleck, *Le Magnétisme*, Réunions de Strasbourg, 3, 1939, p. 130.

(6) A. Birckel, *Cahiers de Physique*, 25, 1924, p. 25-61.

(*) Séance du 4 juin 1951.

apportés à la construction de ces machines, les harmoniques du champ, les harmoniques de denture et ceux de réaction d'induit ne sont jamais entièrement éliminés.

Cette particularité nous a permis d'appliquer à de telles machines la « méthode de résonance », méthode que nous avons proposée avec M. Teissié Solier et que nous avons en particulier utilisée pour la détermination de la self-inductance des fuites totales des transformateurs statiques ([1]).

On sait que si dans un système triphasé les termes fondamentaux forment un système direct, les termes de rang :

$3k+1$ constituent eux-mêmes un système direct;

$3k-1$ un système inverse,

k étant un nombre entier pair.

Dès lors, les réactances déterminées par la méthode de résonance pour les harmoniques de rang correspondant à ceux ci-dessus seront les réactances, soit directe, soit inverse.

Par analogie avec les transformateurs, et en considérant par ailleurs le fait que la condition de résonance caractérise un court-circuit de l'alternateur puisque le courant correspondant à l'harmonique en résonance n'est plus limité que par la résistance de l'induit de la machine, on peut affirmer que la réactance mesurée est une réactance de fuites totales, en particulier celle qui correspond au sens direct est couramment appelée réactance transitoire.

Nous avons pu réaliser certaines vérifications en utilisant un alternateur triphasé de 20 kVA, de construction récente.

C'est ainsi que, pour la résonance de l'harmonique 7 qui est un harmonique direct, la méthode proposée nous a permis de mesurer une réactance de fuites totales de 2,02 Ω. D'autre part, la réactance transitoire, déterminée à partir de l'enregistrement de la coupure d'un court-circuit triphasé de la même machine, présente une valeur de 2,06 Ω, valeur qui est en très bon accord avec la précédente.

Par ailleurs, la réactance inverse de cette même machine mesurée par la méthode de résonance a été trouvée égale à 0,56 Ω.

On peut enfin remarquer que, par l'intermédiaire de deux essais, l'un correspondant à un fonctionnement de l'alternateur en triphasé, l'autre à un fonctionnement de la même machine en monophasé, entre une phase et le neutre, il est possible de déterminer, par la méthode proposée, la réactance de fuites de l'induit. On peut en effet écrire :

$$(\mathrm{L}\omega)\, d_{123} = \lambda\omega + \mathrm{X}, \tag{1}$$

$$(\mathrm{L}\omega)\, d_{1\mathrm{N}} = \lambda\omega + \frac{\mathrm{X}}{3}. \tag{2}$$

(1) M. Teissié-Solier et J. Lagasse, *Électricité*, 151, 1949, p. 103 et 152, 1949, p. 125; J. Lagasse, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 48-50.

Le deuxième essai en monophasé peut être réalisé en utilisant les enroulements de deux phases : la deuxième équation s'écrirait alors

$$(2') \qquad (L\omega)\,d_{12} = \lambda\omega + \frac{X}{\sqrt{3}};$$

$(L\omega)\,d_{123}$, $(L\omega)\,d_{1N}$ et $(L\omega)\,d_{12}$ sont les valeurs des réactances mesurées par la méthode de résonance à partir d'un harmonique direct pour les trois essais envisagés.

$\lambda\omega$ est la réactance de fuites de l'induit.

X est une réactance qui correspond au flux émis par l'induit à travers l'inducteur.

Deux des équations ci-dessus permettent de déterminer $\lambda\omega$.

Des vérifications expérimentales ont pu être réalisées sur plusieurs alternateurs. La réactance de fuites de l'induit a été mesurée d'une part par la méthode indiquée ci-dessus, d'autre part par la méthode de Potier.

Les résultats obtenus sont en bonne concordance ainsi que le montre l'examen du tableau ci-dessous.

	$\lambda\omega$ Potier (Ω).	$\lambda\omega$ Résonance (Ω).
Alternateur 20 kVA	0,37	0,38
Alternateur 5 kVA	2,35	2,30

ÉLECTROTECHNIQUE. — *L'utilisation des redresseurs secs dans le réglage de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction.* Note de M. **Max Teissié-Solier**, présentée par M. Charles Camichel.

L'auteur présente un dispositif qu'il a imaginé pour obtenir, en marche hyposynchrone le réglage de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction. Il décrit les diverses solutions qu'il propose et sur lesquelles il a réalisé plusieurs essais.

Il est bien connu que la puissance p_2 perdue dans le secondaire d'un moteur asynchrone d'induction polyphasé dépend du glissement g de cette machine. Si P_1 représente la puissance transmise par le primaire (stator) au secondaire (rotor), on a, en faisant abstraction des pertes mécaniques

$$p_2 = P_1 g.$$

Si l'on considère une marche à couple constant, la force électromotrice E_b développée entre bagues du secondaire est elle-même proportionnelle au glissement g. En conséquence, si, dans de telles conditions de fonctionnement, le court-circuit entre bagues étant supprimé, on applique entre ces dernières une force électromotrice E′ de pulsation toujours convenable et dont on peut modifier la valeur efficace, on provoque la variation de g.

Partant de ces remarques, afin d'obtenir, en marche hyposynchrone, une variation de la vitesse d'un moteur asynchrone d'induction M, nous avons inséré entre bagues du secondaire les bornes côté alternatif d'un redresseur sec. Provoquant, par un des procédés qui seront indiqués par la suite, la variation de la tension entre bornes du côté continu de ce même redresseur, nous avons pu réaliser le réglage de la vitesse du moteur M.

a. Dans une première solution, nous avons relié, à l'aide d'un réducteur, les éléments d'une batterie d'accumulateurs aux bornes côté continu du redresseur. En modifiant le nombre des éléments mis en service. nous avons obtenu la variation de vitesse de M.

b. Dans un autre montage, nous avons utilisé un moteur à courant continu auxiliaire D couplé mécaniquement avec le moteur asynchrone M, l'induit de ce moteur D étant relié électriquement au côté continu du redresseur, en agissant sur le courant d'excitation de la machine D, nous avons réalisé le réglage de la vitesse du moteur asynchrone M.

c. Dans une variante de la disposition *b*, le moteur à courant continu D a été entraîné par une machine asynchrone auxiliaire G. Restant électriquement solidaire du redresseur, la dynamo D n'est plus alors reliée mécaniquement au moteur M. Cependant les modifications de vitesse de ce dernier moteur sont encore obtenues dans ce cas par action sur l'excitation de D.

Dans les trois montages ci-dessus, la puissance qui, par suite de la modification du glissement *g*, serait perdue dans le rotor, est récupérée (au rendement près). Pour la solution *a* sur la batterie d'accumulateurs; pour la solution *b* sur l'arbre du moteur asynchrone M, pour la solution *c* en la renvoyant au réseau alternatif par l'intermédiaire de la machine auxiliaire G qui fonctionne alors en génératrice asynchrone.

Appliquant successivement ces diverses solutions au réglage de la vitesse d'un moteur asynchrone triphasé de 5,5 kW, nous avons pu obtenir, à couple constant : dans la solution *b*, une variation de vitesse de 280 à 1350 t : mn avec possibilité de surcharge (*fig.* 1), dans la solution *c*, une variation de 400 à 1400 t : mn (*fig.* 2). Le redresseur utilisé, du type au sélénium, présentait une puissance de 2,25 kW, tandis qu'un auto-transformateur A à prises multiples inséré entre les bagues de M et ce redresseur permettait d'étendre les limites du réglage de la vitesse.

L'emploi de l'auto-transformateur A rend même possible la mise en route du moteur M, sans qu'il soit nécessaire de prévoir un rhéostat de démarrage.

Il est à remarquer que dans le montage *b*, le moteur à courant continu D doit être prévu pour développer la tension nominale du redresseur à la vitesse la plus faible. Par ailleurs, dans le montage *c* le moteur M doit

être dimensionné comme s'il devait fournir la puissance nominale à la vitesse minimum recherchée.

Dans toutes les solutions ci-dessus, le rendement d'ensemble est supérieur à celui correspondant à un réglage rhéostatique et ceci, d'autant plus que le glissement obtenu est plus grand. Le facteur de puissance du moteur M reste de son côté satisfaisant, même aux vitesses les plus basses.

Variation de la puissance développée par un moteur asynchrone de 5,5 kW *en fonction de la vitesse.*

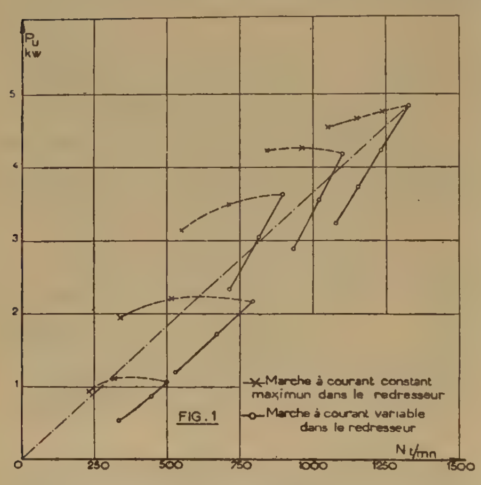


Fig. 1. — Dans le cas d'une récupération sur l'arbre.

Fig. 2. — Dans le cas d'une récupération par génératrice asynchrone.

Nous avons également étudié l'application de ce dispositif au cas d'un moteur asynchrone d'induction monophasé. Les résultats obtenus restent analogues à ceux relatifs au moteur triphasé. Cependant, il apparaît intéressant d'indiquer que lorsque le montage adopté correspond à la solution *b* ci-dessus (moteur à courant continu mécaniquement couplé avec la machine à régler), le moteur asynchrone monophasé démarre sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un enroulement auxiliaire au primaire. Cette particularité s'explique par suite du couple que développe la machine auxiliaire D, dès la mise sous tension du moteur asynchrone d'induction monophasé qui fonctionne alors en transformateur; cette propriété apparaît comme particulièrement importante, elle permet en effet d'envisager l'emploi en traction électrique du moteur asynchrone d'induction monophasé à condition de compléter son équipement avec le dispositif ci-dessus décrit.

Enfin, il est également possible d'utiliser, que le moteur M soit polyphasé ou monophasé, le réglage rhéostatique de la vitesse, en branchant une résistance variable aux bornes côté continu du redresseur.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effet rectifiant de couches minces semi-conductrices illuminées dissymétriquement.* Note de M. **Gérard Wlérick**, présentée par M. André Danjon.

Une dissymétrie optique peut, comme les dissymétries décrites par Amirhanoff, créer une conductibilité unipolaire. Dans le cas d'une couche de CdS ayant un contact éclairé et un contact obscur : *a*. la lumière diminue l'épaisseur de la barrière semi-conducteur-métal, mais augmente la d. d. p. de contact ; *b*. il apparaît une barrière interne à la limite d'éclairement; *c*. les deux contacts et la barrière interne expliquent la rectification.

Amirhanoff [1] étudie la conductibilité des semi-conducteurs dans les cas où les contacts semi-conducteur-métal (noté S. C.-M. dans la suite) sont à l'origine d'un redressement. Il dénombre trois variétés : le redresseur à pointe (galène, Braun, 1874); le redresseur type Cu_2O (Grondahl et Geiger, 1926); le redressement par gradient de température (Amirhanoff, 1939).

Il note que dans chaque cas les *parties du* S. C. *adjacentes aux électrodes ont des conductibilités différentes*. La cause seule diffère : géométrique, chimique, thermique. Les S. C. étant photosensibles, j'ai étudié l'action dissymétrique de la lumière sur un montage *symétrique* M.-S. C.-M.

J'ai choisi un S. C. *très* photoconducteur : le CdS sous forme de couches minces préparées au laboratoire [2]; le support est en verre, les électrodes en or, les dimensions sont $0{,}5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm} \times 10^{-3}\ \text{cm}$; activées avec Cd ou Cd + Cu, elles sont sensibles jusqu'à 0,7 μ. La conductibilité à l'obscurité (10^{-10} — 10^{-8} mho) est multipliée optiquement par 10^4 — 10^6.

Caractéristiques courant-tension pour un éclairement uniforme. — D'après Frerichs [4] l'absorption optique du réseau fondamental commence à 5200 Å. La figure 1 donne les caractéristiques d'une couche activée avec Cd + Cu. Avec la lumière rouge ($\lambda > 5200$ Å) l'écart à la loi d'Ohm est net et semble passer par un maximum pour un certain éclairement. Le courant d'obscurité i_0 est pratiquement ohmique et en lumière bleue ($\lambda < 5200$ Å) le comportement assez semblable. Généralement i_0 dévie de la loi d'Ohm et le rouge accentue cette déviation beaucoup plus fortement que le bleu. J'ai vérifié que l'écart provenait non de barrières intercristallines mais des contacts S. C.-M.

Éclairement dissymétrique. — J'ai irradié la couche uniformément et délimité la zone éclairée avec un cache commandé par une vis micrométrique. La figure 2*a* indique le rapport R des courants. R est maximum quand la couche est éclairée à l'exception d'une bande très étroite ($\sim 10^{-2}$ cm) adjacente à une électrode. On obtient alors la caractéristique de la figure 2*b*. R_{max} varie dans le même sens que l'écart à la loi d'Ohm dans le rouge. J'ai

---

(1) *Acad. Sc. U. R. S. S. J. Phys. theor. exp.*, 17, vol. 6, 1944.

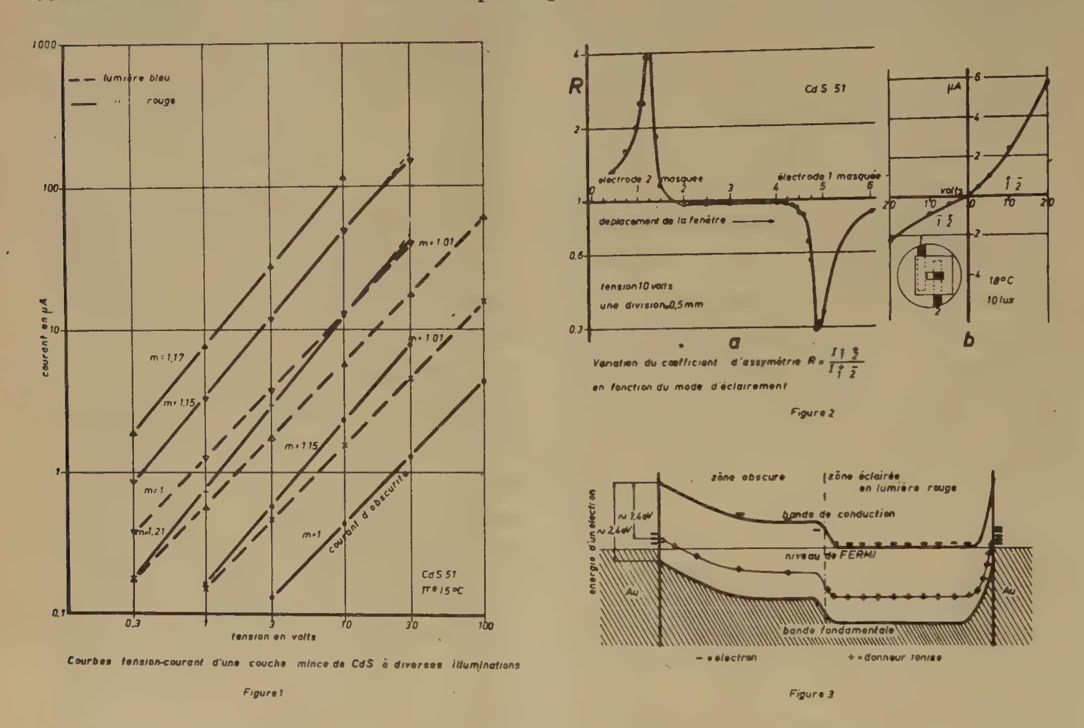
(2) Veith, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 947.

(3) *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 594.

(4) R. Frerichs, *Phys. Rev.*, 15, 1949, p. 1869.

obtenu : $1/20 \leqq R_{max} \leqq 20$. Je n'ai pas observé d'effet photovoltaïque. Le sens de rectification indique que les porteurs sont des électrons (type n).

Interprétation. — La lumière rouge augmente la conductibilité des barrières S. C.-M. moins rapidement que la conductibilité du S. C. Dans le bleu les barrières sont relativement conductrices ([5]). Avec une électrode masquée, la tension dans le sens difficile est pratiquement appliquée au contact obscur



Courbes tension-courant d'une couche mince de CdS à diverses illuminations

Figure 1

Variation du coefficient d'assymètrie R = ... en fonction du mode d'éclairement

Figure 2

Figure 3

seul, tandis que dans le sens facile elle est appliquée principalement à la couche. C'est pourquoi le bleu et le rouge donnent des caractéristiques dissymétriques assez semblables. J'analyserai seulement le cas de la lumière rouge. La figure 3 est un schéma énergétique qui souligne les propriétés particulières de CdS. Les niveaux des impuretés donatrices sont profonds $E \sim 1,4 - 2$ eV ([4]). L'ionisation de ces impuretés est donc très faible à l'obscurité, même au voisinage de l'or. Dans la zone éclairée on peut admettre que les électrons ont une distribution thermique d'énergie ([6]) et définir un niveau de Fermi pour ceux-ci. Une forte ionisation optique amincit la barrière et déplace le niveau de Fermi de ΔV ([7]). Si les couches sont assimilables à un cristal sans trappes, on a $\Delta V \sim E/2 \sim 0,7$ eV. Les trappes conduisent sans doute à une valeur différente. D'autre part le déplacement du niveau de Fermi entraîne une variation

---

([5]) J. Bardeen, *B. S. T. J.*, 1950.

([6]) James, *Science*, 110, n° 2854, 1949, p. 254-256.

([7]) *Voir*, par exemple, Thorrey et Whitmer, *Crystal Rectifiers*, 1948.

de la d.d.p. de contact S. C.-M. (8) et l'apparition d'une *barrière interne* à la limite d'éclairement. L'association contact obscur + barrière interne est à l'origine du redressement.

Conclusion. — Voici un mécanisme neuf de redressement spécifiquement photoélectrique, différent de la photodiode (9) et du phototransistor (10) où la lumière agit sur une caractéristique déjà dissymétrique. CdS très peu ionisé à l'obscurité et facilement photoionisable montre aisément cette rectification optique de même qu'il s'est révélé apte à d'autres modes de redressement (11).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude spectrométrique du rayonnement γ émis par* Au^{198}. Note (*) de M. **Pierre Hubert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le rayonnement émis lors de la désintégration du nucléide Au^{198}_{79} a déjà fait l'objet d'un grand nombre de publications, malheureusement les résultats obtenus jusqu'à ces derniers temps n'étaient guère concordants et il était difficile de faire un choix parmi des résultats contradictoires.

La situation a commencé à se clarifier à la suite des publications de Hill (1) montrant que les raies de conversion interne trouvées par certains auteurs étaient dues à la présence de Au^{199} formé par capture successive de deux neutrons lorsque l'irradiation est faite dans les grosses piles.

Il semblait alors que le schéma de désintégration était simple, comme l'indique Mitchell (2) dans un article où il donne la bibliographie des travaux les plus récents.

De nouveaux résultats étaient néanmoins publiés par Cavanagh et al. (3) qui signalent deux nouvelles raies d'énergie 0,67 et 1,09 MeV dont les intensités par rapport à la raie principale de 0,411 MeV sont respectivement 0,015 et 0,004.

Il m'a paru intéressant de reprendre cette étude afin de vérifier si ces radiations se retrouvent avec la même intensité dans une source de provenance différente, ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'une activité parasite.

Ce travail a été effectué au moyen d'un spectromètre à lentille magnétique

---

(8) Une variation semblable a été constatée par Brattain pour le silicium (*Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 345).

(9) G. Benzer, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1267-1268.

(10) J. N. Shive, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 575.

(11) I. Broser et R. Warminsky, *Z. Naturforsch.*, 5 *a*, 1950, p. 62-63.

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) R. D. Hill et J. W. Mihelich, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 275.

(2) Allan C. G. Mitchell, *Rev. mod. Physics*, **22**, 1950, p. 36.

(3) Cavanagh, Turner, Booker et Dunster, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, n° 373 A, 1951, p. 13.

réalisé et mis au point au Laboratoire de Synthèse Atomique à Ivry, suivant le principe indiqué dans une Note précédente ([4]). Dans ce cas particulier le spectromètre travaillait avec une source de 1 cm de diamètre, un pouvoir collecteur de 2,5 % et un pouvoir de résolution de 3,3 %.

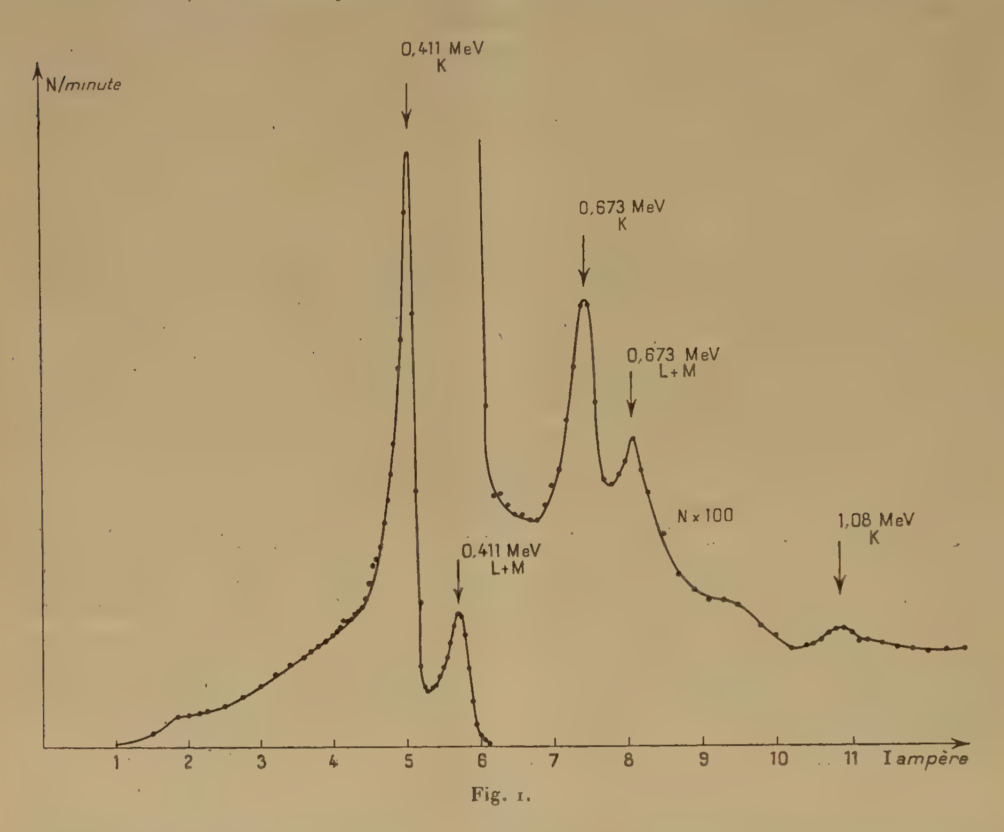


Fig. 1.

Les sources étaient constituées par des pastilles d'or fin de 0,2 mm d'épaisseur, irradiées à la pile de Châtillon et enfermées dans une capsule de laiton destinée à arrêter les β. La figure 1 représente le spectre obtenu lorsque l'on colle sur la capsule une feuille de Pb de 50 μ d'épaisseur. On voit cinq pics représentant l'effet photoélectrique dans le Pb de trois raies d'énergie : 411 ± 2, 673 ± 3, 1075 ± 7 keV.

L'intensité relative des trois raies a été calculée en mesurant la surface des pics, compte tenu de la contribution due à l'effet Compton et de la variation de section efficace photoélectrique avec l'énergie. On trouve ainsi des intensités dans le rapport $100/1,4 \pm 0,1/0,25 \pm 0,05$.

Vers les hautes énergies, l'étude a été poursuivie sans résultats jusqu'à 3,5 MeV. Il aurait été possible de déceler une raie ayant une intensité $I = 3.10^{-4}\, I_{0,411}$. Vers les basses énergies j'ai retrouvé en utilisant un radiateur

([4]) P. HUBERT, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1464.

mince les deux pics signalés ([3]) et qui peuvent être attribués au rayonnement X caractéristique de l'or excité par le rayonnement γ de la source.

Un contrôle de décroissance effectué sur la raie de 0,67 MeV a donné $T_{0,673}/T_{0,411} = 1,01 \pm 0,025$.

Pour éliminer la possibilité d'une activité parasite due à une contamination par le Hg, j'ai fait irradier une pastille d'or amalgamée superficiellement en la plongeant dans le mercure. Aucune différence n'a été observée quant à l'intensité relative des raies.

Il semble que le schéma de désintégration suivant puisse être adopté.

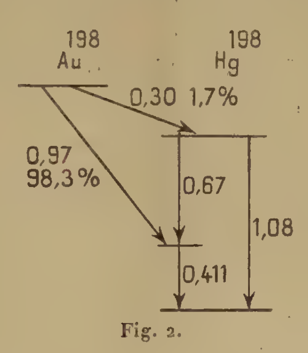


Fig. 2.

Ce schéma permet d'expliquer les coïncidences $\gamma\gamma$ signalées en très petite quantité par plusieurs auteurs, ainsi que certaines mesures d'absorption qui montrent une faible émission γ vers 1 ou 2 MeV ([5]).

J'ai fait également une étude du spectre β de Au^{198}. Les coefficients de conversions interne du γ de 0,411 ont été trouvés égaux à $\alpha_K = 3 \pm 0,1 . 10^{-2}$, $\alpha_{L+M} = 1,5 \pm 0,1 . 10^{-2}$.

Aucune autre raie de conversion n'a été trouvée, la précision des mesures permettant de déceler $\alpha = 0,5 . 10^{-3}$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Distribution spatiale de traces de strontium dans un cristal de nitrate de potassium.* Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans les cristaux de NO_3K, ayant entraîné $(NO_3)_2(Sr + Sr^*)$ lors de leur cristallisation, presque toute l'impureté est localisée dans la zone périphérique. A l'intérieur, la distribution est homogène et l'entraînement est proportionnel à la concentration en strontium dans la solution.

Nous avons étudié dans un travail antérieur ([1]) la cristallisation de NO_3K

([5]) G. A. Renard, *Thése*, Paris, 1950.

(*) Séance du 4 juin 1951.

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1478.

dans des solutions aqueuses contenant du $(NO_3)_2(Sr + Sr^\star)$. Le rapport $R_0 =$ masse$(NO_3)_2(Sr + Sr^\star)$/masse NO_3K variait de 10^{-6} à 10^{-1}. L'entraînement global, identique pour les petits et les gros cristaux, était proportionnel à la concentration en strontium dans la solution.

Nous avons maintenant déterminé la distribution spatiale du strontium dans les cristaux en les dissolvant par couches successives dans un liquide convenable, et en mesurant au compteur l'activité. Par ailleurs, des cristaux purs étaient mis en contact avec une eau-mère active, afin de déterminer la pénétration du Sr.

Les essais permettent de construire des courbes représentant la masse de $(NO_3)_2(Sr + Sr^\star)$ entraînée (e) par gramme de NO_3K, en fonction de la distance (d) au centre du cristal assimilé à une sphère dont le rayon est pris égal à 10.

Les gros cristaux (de l'ordre du cm, masse totale 17 g) sont dissous par de l'eau en 8 à 10 opérations successives, durant une demi-heure chacune. La courbe obtenue (*fig.* 1), montre que du centre à la périphérie l'entraînement est constant et faible ($\sim 5,5$ %) sur une distance égale aux 2/3 du rayon. Dans le dernier tiers, la teneur en impureté croît très vite à mesure qu'on s'approche de la surface. Dans les mêmes conditions, nous avons étudié l'influence du rapport R_0 de la solution primitive sur la répartition du strontium (*fig.* 2 *a*, *b*, *c*, *d*). Les courbes de distribution sont semblables : à une distance donnée du centre, l'entraînement est proportionnel à la concentration initiale de la solution. Dans les branches horizontales e/R_0 est constant.

Pour éviter une dissolution inégale et trop rapide des petits cristaux (de l'ordre du 1/10ᵉ de millimètre) par l'eau, nous avons employé l'alcool méthylique, solvant faible. Les mesures ont porté sur des masses petites (2,9 g) et ne sont donc pas très précises; elles permettent néanmoins d'observer que l'accroissement de l'entraînement au voisinage de la surface, est moins brutal que dans les gros cristaux. Cet effet est dû sans doute à la présence, entre les grains, d'eau-mère résiduelle difficile à enlever par lavage. Cependant, pour les gros et les petits cristaux, nous avons des courbes assez semblables pour pouvoir admettre que la répartition est comparable dans les deux cas (*fig.* 1).

En perfectionnant la technique par l'emploi d'un appareil à extraction du type Soxhlet, nous avons pu effectuer la dissolution par couches très fines. Avec de l'alcool éthylique à 96° à l'ébullition, on observe que le strontium est réparti sur une zone périphérique plus étroite que précédemment ($\sim 1/20$ du rayon, *fig.* 3.)

L'augmentation de la teneur en strontium près de la surface étant très importante, nous avons vérifié que l'entraînement n'était pas dû à une pénétration de l'impureté à partir de la solution. Des gros cristaux de NO_3K pur sont mis, pendant le temps opératoire précédant (une demi-heure), en contact avec une eau-mère contenant $Sr^\star$, et la distribution est mesurée par

dissolution avec de l'eau. La figure 2 *e* montre que l'impureté pénètre notablement dans la zone périphérique, mais n'atteint pas le centre du cristal. Cette expérience nous fait penser que pendant la dissolution dans l'eau d'un cristal impur, une partie du Sr* passé dans la solution peut retourner dans le cristal et élargir la région superficielle apparente.

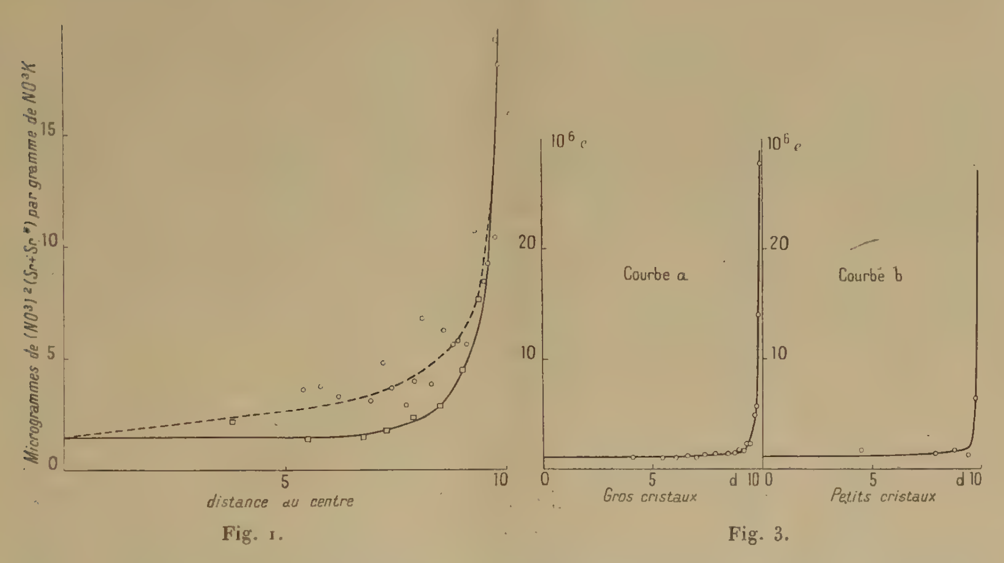


Fig. 1. — Répartition de $(NO_3)_2(Sr + Sr^*)$ dans des petits et des gros cristaux de NO_3K ($R_0 = 10^{-3}$). Gros cristaux : courbe ————. Petits cristaux : courbe – – – – – – –.

Fig. 3. — Dissolution à l'alcool des cristaux actifs ($R_0 = 10^{-3}$).

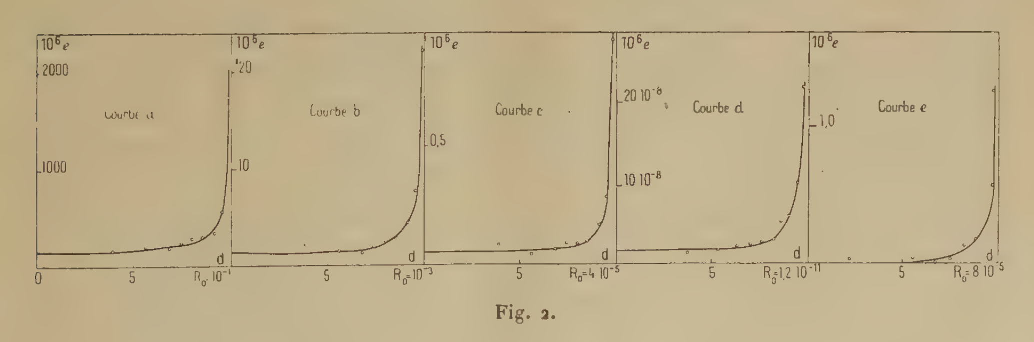


Fig. 2. — Les courbes *a*, *b*, *c*, *d* se rapportent à des cristaux formés dans une solution active pour des rapports R_0 variables. La courbe *e* correspond à un cristal inactif mis en contact avec une eau-mère active pour un rapport $R_0 = 8.10^{-5}$.

De l'ensemble de ces résultats on peut dire que l'entraînement central homogène ($\sim 5\%$) n'est pas provoqué par la pénétration de la solution aqueuse. L'épaisseur apparente de la zone périphérique varie avec la nature du solvant et avec le nombre de couches enlevées. Avec l'eau elle représente un tiers du rayon, sans doute parce que ce solvant favorise la pénétration

de l'impureté. Par des dissolutions plus fines avec l'alcool, la zone de localisation du strontium est réduite à 1/20 du rayon. Dans tous les essais son importance est proportionnelle à la grosseur du cristal.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de décomposition de l'acide nitrique en phase vapeur.* Note de M. **Claude Frejacques**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La cinétique de décomposition de l'acide nitrique en phase vapeur a été étudiée de 260° C à 450° C sous des pressions de quelques millimètres à quelques centimètres de mercure. Cette étude nous a conduit accessoirement à des résultats nouveaux pour la réaction de NO sur NO_3H, qui avait déjà fait l'objet de mesures à plus basse température par Smith [1].

A. Méthodes. — Jusqu'à 380° C nous avons suivi la réaction en mesurant à la fois la pression totale et, par absorption dans le visible, la quantité de NO_2 présente dans la chambre. Un calcul simple permet alors de calculer les pressions partielles de tous les constituants du mélange.

Au-dessus de 380°C, la réaction est trop rapide : nous avons utilisé le cinéspectrographe de Laporte [2] mis à notre disposition par son auteur. Nous mesurions ainsi l'apparition de NO_2 dans la chambre de réaction. L'étude préliminaire de la décomposition de NO_2 par cette méthode ayant révélé une période d'induction d'une seconde, il est probable que la définition du temps zéro dans ces essais est limitée par le temps d'établissement de l'équilibre thermique.

B. Résultats. — La réaction est homogène à 96 % dans nos conditions expérimentales.

Déroulement de la réaction. — L'analyse logarithmique (vitesse, concentration) de la courbe de décomposition de l'acide nitrique révèle deux phases bien différentes jusqu'à 360°C : un début de réaction d'ordre 2 suivi d'une réaction d'ordre zéro environ. L'importance de cette deuxième phase diminue quand la température augmente. L'oxyde azotique n'apparaît qu'à la fin de la première phase, tandis que le taux de peroxyde d'azote passe par un maximum en fin de réaction; ce maximum s'accentue avec la température : à 450°C, 95 % du NO_2 contenu dans l'acide nitrique sont libérés sous cette forme. L'évolution vers l'équilibre $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ se fait plus lentement.

Réaction initiale. — La réaction de décomposition en fonction des conditions initiales est d'ordre 2 :

$$\frac{d(NO_3H)}{dt} = k(NO_3H)^2.$$

Température (°C)....	260	300	340	380	420
k (l : mole.mn)......	2,74	28	189	992	4.030

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1747.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950.

L'énergie d'activation est de 33,5 kc : mole, $k = 3,4 \cdot 10^{14}\, e^{-33\,500/RT}$.

Action de NO. — Dans les conditions où la décomposition de l'acide nitrique seul est lente (température et pression faibles), on observe une réaction d'ordre 2 entre NO et NO_3H en fonction des concentrations initiales et du temps.

$$\frac{d(NO_3H)}{dt} = k(NO)(NO_3H) \qquad (k = 35\ \text{l : mole.mn à } 265^\circ\ \text{C}).$$

L'énergie d'activation de cette réaction est de 13 kcal environ. A haute température, elle est plus lente que la décomposition directe de l'acide nitrique et NO n'a plus d'influence; il faut remarquer dans ce cas que le NO est immédiatement oxydé à l'état de NO_2 au fur et à mesure de la décomposition à l'acide nitrique.

C. Interprétation. — Tous les faits observés s'interprètent quantitativement si l'on écrit la réaction de décomposition de l'acide nitrique comme somme des deux réactions que nous venons d'étudier :

$$\frac{d(NO_3H)}{dt} = k_1(NO_3H)_2 + k_2(NO)(NO_3H).$$

En particulier k_2, tel qu'on peut le calculer par différence à partir du stade quasi d'ordre zéro de la courbe de décomposition de l'acide nitrique est bien constant et égal à la valeur obtenue à partir des réactions initiales $NO + NO_3H$, ce qui est un test très sûr.

Nous proposons pour la décomposition de NO_3H seul le mécanisme suivant :

$$\begin{array}{rcll} 2\,NO_3H & \rightarrow & N_2O_5 + H_2O & (k_1), \\ N_2O_5 & \rightarrow & NO_3 + NO_2 & (k_3), \\ NO_3 + NO_2 & \rightarrow & NO_2 + NO + O_2 & (k_4), \\ NO + NO_3 & \rightarrow & 2\,NO_2 & (k_5), \end{array}$$

$k_3\ k_4\ k_5$ connus par la décomposition de N_2O_5, sont très supérieurs à k_1 qui contrôle la réaction; k_5 est responsable de l'oxydation de NO en NO_2 déjà signalée.

La réaction de NO sur NO_3H *peut* avoir comme mécanisme :

$$\begin{array}{rcll} NO + NO_3H & \rightarrow & NO_2 + NO_2H & (k_2), \\ NO_2H + NO_2H & \rightarrow & NO + NO_2 + H_2O & (k_6,\ k_6 > k_2). \end{array}$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Etude par diffraction électronique de la carbonatation d'une solution de chaux.* Note de M. **Henry Bilde**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans un précédent travail [1] nous avons étudié par diffraction électronique le mouillage à l'air ambiant d'un ciment siliceux dont les grains étaient recouverts d'une pellicule de chaux hydratée. Les résultats obtenus nous ont révélé l'existence de trois spectres : celui de la calcite, un autre formé de deux anneaux flous et un dernier présentant toutes les raies de la calcite avec des renforcements importants pour celles correspondant à des distances interréticulaires de 3,03, 1,92 et 1,43 Å.

Nous nous sommes proposé de chercher si ces spectres étaient dus à la seule action de l'anhydride carbonique de l'air sur la chaux contenue dans le ciment, ou à l'intervention d'un autre constituant de celui-ci.

Pour cela, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations dans une eau primitivement décarbonatée, avec une chaux elle-même dépourvue de carbonate. Puis nous avons étudié par diffraction électronique les compositions de la solution et de la pellicule formée à sa surface à l'air ambiant, en fonction du temps et de la concentration.

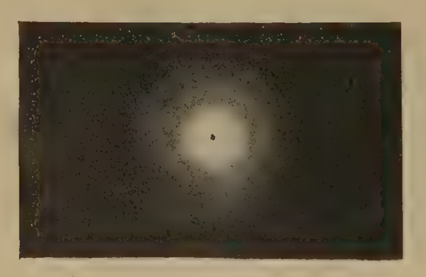


Fig. 1.

La pellicule ne se forme pas dans un dessiccateur à chaux sodée mais au contraire immédiatement à l'air. Dans tous les cas, l'évaporation de la solution donne naissance à des cristaux de chaux hydratée, cristallographiquement bien définie, alors que la pellicule, dès le début de sa formation, donne un spectre d'anneaux flous (*fig.* 1) auquel se substitue par la suite le diagramme de la calcite en cristaux plus ou moins gros. Leur croissance est d'autant plus rapide que la solution est plus diluée; d'autre part, lorsqu'elle est saturée et contient de la chaux en excès, on observe le résultat déjà trouvé sur le ciment siliceux : les anneaux correspondant aux

---

(1) H. Lafuma, R. Lecuir et H. Bilde, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 441.

distances interréticulaires 3,03, 1,92 et 1,43 Å, c'est-à-dire aux plans 200, 220 et 222 du rhomboèdre de clivage d'arête $a = 6,41$ Å, apparaissent beaucoup plus intensément que dans le spectre de la calcite (*fig.* 2 et 3); ils coïncident d'ailleurs avec la position des anneaux flous.



Fig. 2.



Fig. 3. — Calcite normale.

Il en résulte que les spectres obtenus au cours de l'étude du ciment siliceux étaient bien dus à la seule action du gaz carbonique de l'air sur la chaux présente à la surface des grains.

Pour trouver une explication à ces diagrammes, nous avons étudié la recristallisation d'une pellicule recueillie au début de sa formation. Après un séjour de plusieurs heures sous vide, on n'observe pas de transformation et il faut la chauffer aux environs de 100° pour constater l'apparition du spectre de la calcite présentant plus ou moins le renforcement des anneaux 200 et 220 (*fig.* 4).

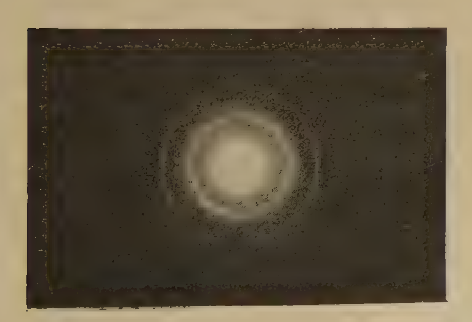


Fig. 4.

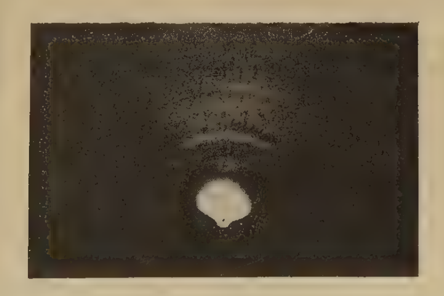


Fig. 5.

Nous pouvons donc conclure que nous n'étions pas en présence d'un carbonate basique de calcium qui aurait donné, par un traitement analogue, de la chaux vive sans passer par le carbonate neutre. D'ailleurs, nous avons pu suivre, par chauffage à l'intérieur de l'appareil, la transformation de la calcite en chaux sans remarquer d'anomalie d'intensité ni de raies supplémentaires (*fig.* 5).

Le carbonate acide et le carbonate hydraté étant connus comme instables à la température ambiante et sous la pression atmosphérique, on ne peut donc que conclure à l'existence, au début de la carbonatation d'une solution de chaux, de cristaux de carbonate neutre de calcium de l'ordre de 30 à 40 Å (spectre d'anneaux flous) qui augmentent ensuite de taille en passant par un état d'organisation intermédiaire et dont la forme cristalline reste à déterminer (renforcement des anneaux 200, 220, 222).

L'affaiblissement des autres raies du spectre ne peut s'expliquer par un phénomène d'orientation, car il se reproduit quel que soit l'angle de la pellicule avec le faisceau direct.

Nous nous proposons dans un prochain travail de déterminer ces modifications structurales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du* pH *sur l'équilibre des complexes de la β-alanine et du cuivre*. Note (*) de M. **Jean Curchod**, présentée par M. Louis Hackspill.

Détermination en fonction du pH, des pourcentages des constituants en équilibre dans les mélanges SO_4Cu—β-alanine. Les complexes Cuβ-(alanine) et Cu(β-alanine)$_2$ sont dosés par spectrophotométrie et le cuivre libre par électrométrie.

Dans une étude spectrophotométrique des complexes de la β-alanine et du cuivre nous avons montré en appliquant la méthode de P. Job [1], qu'à pH 5,70 il existait deux complexes, respectivement, de forme CuR et CuR_2 [2].

Nous allons maintenant étudier, en fonction du pH, les proportions des divers constituants (Cu^{++} libre, complexe CuR, complexe CuR_2), en équilibre dans la solution.

Ion Cu^{++} *libre*. — Nous avons employé une méthode électrométrique basée sur les mesures de potentiels des deux chaînes.

I. Amal. Cu (deux phases x cm³ SO_4Cu, a, dans SO_4K_2, c, $+ (1-x)$ cm³ SO_4K_2, c / KCl sat. // Hg_2Cl_2, Hg.

II. Amal. Cu (deux phases) x cm³ SO_4Cu, a, dans SO_4K_2, c, $+(1-x)$ cm³ β-alanine, a', dans SO_4K_2, c / KCl sat. // Hg_2Cl_2, Hg.

Les f. é. m. de ces deux chaînes mesurées sous azote, à 0,1 mV près, et à 25° ± 0,1, sont respectivement :

$$E_I = E_C - E_0 - 2,302 \frac{RT}{2F} \log ax f_{Cu^{++}},$$

$$E_{II} = E_C - E_0' - 2,302 \frac{RT}{2F} \log (Cu^{++}) f_{Cu^{++}},$$

(*) Séance du 16 mai 1951.

(1) *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 113.

(2) M. Quintin et J. Curchod, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1662.

où E_c est le potentiel de l'électrode de référence, E_0 le potentiel normal de l'amalgame de cuivre et $f_{Cu^{++}}$ le coefficient d'activité de l'ion Cu^{++} ([3]).

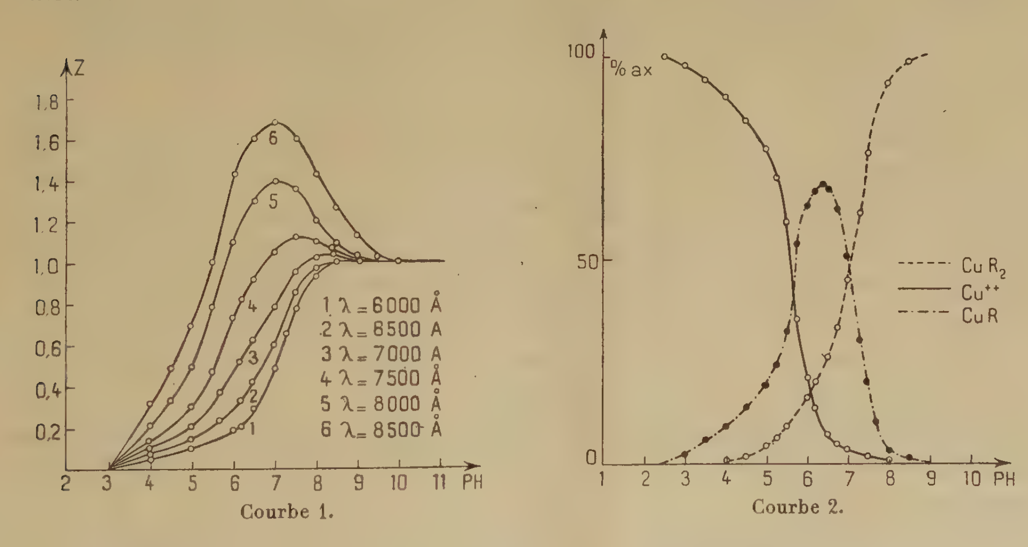
En retranchant membre à membre on obtient la concentration en cuivre libre par la relation

$$\log \frac{(Cu^{++})}{ax} = \frac{E_I - E_{II}}{2,302 \frac{RT}{2F}}.$$

Ces mesures électrométriques sont délicates en raison de l'oxydation rapide de l'amalgame de cuivre, à des pH supérieurs à 6, mais cependant nous avons réussi à obtenir la courbe des variations du cuivre libre en fonction du pH pour les mélanges $x = 0,1$ et jusqu'à pH $= 7,0$.

Complexe 1-2. — Le complexe CuR_2 dans lequel deux molécules de β-alanine sont associées à un atome de cuivre existe seul aux pH alcalins. C'est ainsi que pour les pH de 8,40; 8,95; 9,40; 9,80 les courbes d'absorption des mélanges β-alanine-cuivre sont les mêmes, à la précision des mesures près, et qu'en plus, ces mélanges suivent la loi de Beer.

En appliquant alors la méthode de P. Job ([4]) à ces courbes d'absorption nous pouvons déterminer la concentration du complexe CuR_2. Pour cela on construit, à concentrations constantes en cuivre et en β-alanine, les variations de la densité optique Δ en fonction du pH pour différentes longueurs d'onde. On constate que Δ tend vers une limite Δ_{lim} lorsque le pH est suffisamment alcalin.



Courbe 1. Courbe 2.

Si l'on construit les courbes $z = [\Delta - \varepsilon_0(Cu^{++})]/\Delta_{lim}$ en fonction du pH, où $\varepsilon_0(Cu^{++})$ représente l'absorption due aux ions Cu^{++} libres, dont nous connaissons la concentration, on obtient les courbes 1.

([3]) $f_{Cu^{++}}$ étant constant puisque nous opérons à force ionique constante.

([4]) *Ann. Chim.*, (11), 6, 1936, p. 97.

Jusqu'à $\lambda = 6500$ Å les courbes ne présentent pas de maximum; on peut donc admettre qu'elles correspondent uniquement à l'absorption du deuxième complexe; elles permettent ainsi de calculer la teneur en CuR_2.

Complexe 1-1. — Si nous supposons qu'il n'existe dans les mélanges SO_4Cu-β-alanine que deux complexes et des ions Cu^{++} libres, on obtient les teneurs en CuR par différence.

Les courbes 2 représentent donc pour les solutions dans lesquelles $x = 0, 1$, les variations des teneurs en complexe 1-1, 1-2 et en Cu^{++} libre en fonction du pH.

On voit que la teneur en complexe CuR est maximum pour pH 6,30 et qu'à partir de pH 8,00 il n'y a pratiquement plus que CuR_2, ce qui explique que les différentes courbes d'absorption déterminées soient les mêmes et que les mélanges suivent la loi de Beer, puisqu'il n'y a plus qu'un seul corps coloré.

Les courbes d'absorption des trois constituants et les constantes d'équilibre des deux complexes feront l'objet d'une Note ultérieure.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-anhydride chromique.* Note de (*) M. **Guy Vuillard**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des équilibres liquide-solide met en évidence deux températures d'invariance. L'une à —113° (eutexie) est repérée jusqu'à une teneur en CrO_3 de 59 %; l'autre à —102° (transition) se manifeste à partir de 60 % et jusqu'aux environs de 97 %.

La combinaison qui correspond au point de transition a pour composition $2CrO_3 7H_2O$.

Les équilibres liquide-solide du système H_2O—CrO_3 ont été étudiés par différents auteurs [1], [2], [3], [4]. On connaît une branche de glace et une branche représentant la solubilité dans l'eau de l'anhydride chromique. Le raccordement de ces deux branches et l'équilibre invariant correspondant n'ont pu faire l'objet de mesures directes en raison des difficultés rencontrées dans la solidification des mélanges. Les auteurs ont admis l'existence d'un eutectique entre glace et anhydride chromique solide; le point d'eutexie déterminé par extrapolation a été placé en 1913 par Buchner et Prins [4] vers —155° et CrO_3 % : 60,5. On a pensé qu'aucune combinaison ne se manifestait à l'état solide entre l'eau et l'anhydride chromique.

J'ai repris l'étude de ce binaire à l'aide d'une méthode utilisée par

(*) Séance du 28 mai 1951.

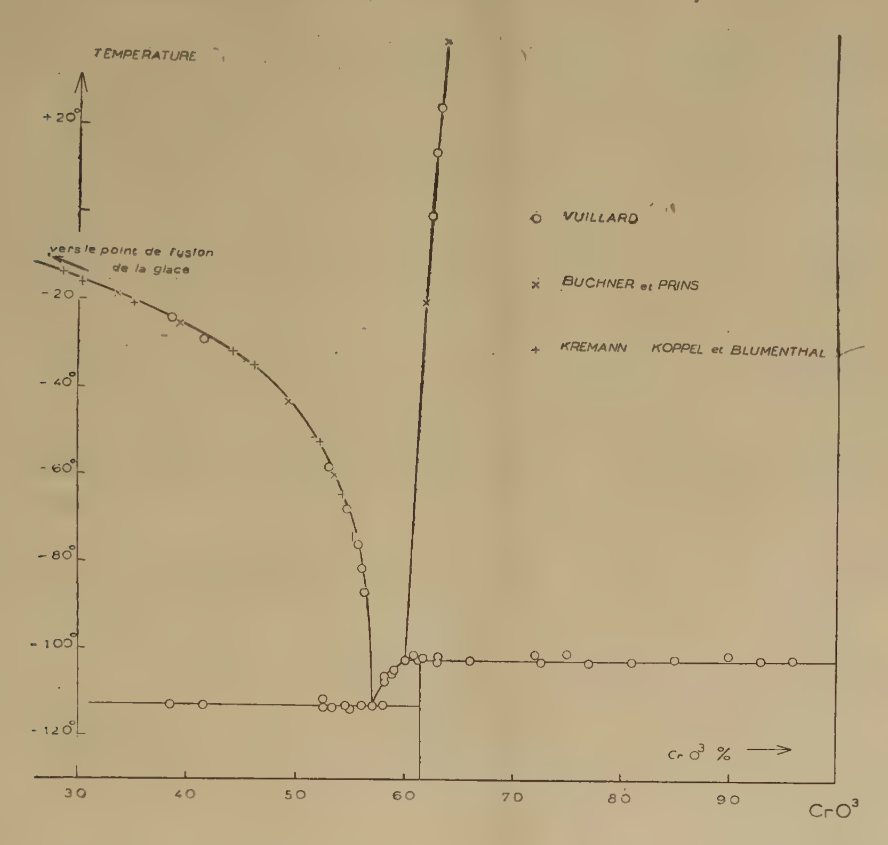
(1) Koppel und Blumenthal, *Z. Anorg. Chem.*, 53, 1907, p. 228.

(2) Jones and Basset, *Amer. Chem. Journ.*, 34, 1905, p. 333.

(3) Kremann, *Wien. Akad. Ber.*, 120, 1911, p. 339.

(4) Buchner und Prins, *Z. Physik. Chem.*, 81, 1913, p. 113.

A. P. Rollet (⁵). La cristallisation des mélanges est obtenue en les maintenant à une température suffisamment basse. Les mélanges sont ensuite soumis à l'analyse thermique (courbes d'échauffement).



Le dispositif expérimental est le suivant. Dans un cylindre de cuivre de 60 mm sont ménagés deux logements symétriques de 23 mm de diamètre, recevant chacun une éprouvette de verre. L'une de ces éprouvettes contient du benzène, l'autre contient une masse égale du mélange eau-anhydride chromique à étudier. La différence de température entre les deux milieux est déterminée par un couple cuivre-constantan. Un autre couple permet de mesurer la température du mélange étudié; pour l'étalonnage de ce couple, les points de fusion du mercure, du sulfure de carbone et de l'oxyde d'éthyle ont été utilisés. Un dispositif assure au réchauffement une vitesse approximativement constante à partir de — 180° (environ 50° à l'heure). Les différences de température entre le mélange étudié et le benzène sont relevées toutes les 2 mn.

Les courbes obtenues avec les mélanges contenant moins de 57 % d'anhydride chromique montrent l'apparition d'une notable différence de tempé-

(⁵) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1763 et **202**, 1936, p. 1863.

rature à partir de — 120°. L'accident se prolonge jusqu'à — 113°. Un deuxième accident se présente à une température supérieure, variable avec la composition; il marque la fin de fusion de la glace. Ce deuxième accident disparaît au delà de 56 %.

Avec les compositions comprises entre 57 % et 60 % on note encore l'apparition du premier phénomène à — 120°. Mais la fin se relève régulièrement lorsqu'on s'approche de 60 %, passant ainsi de — 113° à — 102°.

Au delà de 60 % l'accident ne débute qu'à — 110° pour se terminer vers — 102°. Il s'amenuise progressivement et disparaît aux environs de la composition 97 %. Le maximum de l'effet thermique se place à 62 %. Aucun autre accident thermique n'est observé jusqu'à la température ordinaire.

L'ensemble de ces résultats est porté sur la figure. Le diagramme rassemble aussi les résultats obtenus par les auteurs qui ont étudié le système. On reconnaît un point d'eutexie de coordonnées : 113° et 57 %; un point de transition — 102° et 60 %. La combinaison responsable du point de transition a une composition voisine de 62 %, maximum de l'effet thermique observé à — 102°.

La formule $CrO_3.3,5\,H_2O$ représente 61,4 %. Une formule avec nombre entier (4 ou 3 H_2O) ne semble pas compatible avec les résultats obtenus. Cela correspondrait respectivement à 58,1 et 64,9 %. Si l'on tient compte du fait qu'une solution aqueuse concentrée d'anhydride chromique renferme principalement l'ion $Cr_2O_7^{--}$, on peut supposer que la combinaison qui se manifeste dans l'équilibre liquide-solide du système répond à la formule $Cr_2O_7H_2.6\,H_2O$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-biuret.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le biuret fourni par le commerce se présente généralement en petits cristaux grenus. Il est impur et plusieurs cristallisations dans l'eau ne semblent pas l'améliorer nettement. L'impureté principale est constituée par l'acide cyanurique. Une méthode efficace de purification a été signalée par Werner [1] : le biuret est dissous dans une liqueur de soude et précipité par un courant d'anhydride carbonique.

On peut réduire cette méthode de purification à une simple recristallisation du biuret dans une liqueur chaude de soude approximativement normale; le refroidissement suffit à provoquer le dépôt des cristaux. Il y a avantage à recommencer l'opération et à terminer par une recristallisation

(*) Séance du 28 mai 1951.

[1] *The chemistry of urea*, Londres, 1923.

dans l'eau seule. On obtient, selon le mode de refroidissement, de longues et fines aiguilles ou des prismes.

Le cristal n'a pas été décrit. Il est aciculaire à faciès prismatique, et manifeste au microscope polarisant une symétrie vraisemblablement monoclinique. Par suite de la combinaison de nombreux prismes à notations différentes, les faces verticales des cristaux sont cannelées longitudinalement. Les faces terminales *p*(001) sont toujours bien développées et planes. Les cristaux possèdent un clivage très facile et parfait suivant la face *p*(001) (2).

Il s'agit d'un hydrate généralement considéré comme répondant à une formule simple : une molécule de biuret pour une d'eau (3). Il a tendance à s'effleurir dès la température ordinaire. Nous avons déterminé sa teneur en eau à partir de cristaux plus ou moins humides, déshydratés dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 18°. L'opération conduite à la température de 28° donne, après quelques pesées, un palier de masse indiquant la fin de la dessiccation des cristaux; la déshydratation ne s'amorce pas. A la température de 50°, après la brisure de la fin de dessiccation, la déshydratation se poursuit, mais, assez lente, elle demande une centaine d'heures pour être complète. Aucun accident ne se manifeste; aucun autre hydrate n'est mis en évidence.

La teneur en eau que l'on calcule est comprise entre 11,9 et 12,25 %; elle cadre bien avec les déterminations de Schiff (4) (12,2 à 12,3). Les résultats obtenus à partir de fines aiguilles fortement humides, ou bien de gros prismes (environ 1 cm) à peine humectés d'eau mère, restent toujours compris entre ces limites. La formule qui se rapproche le plus des chiffres trouvés est un peu imprévue : cinq molécules de biuret pour quatre d'eau (12,26 %, alors que le monohydrate correspond à 14,88 %). Il paraît cependant difficile d'admettre l'existence du monohydrate.

Nous avons étudié le système binaire eau-biuret sous la pression atmosphérique, ainsi que sous pression pour toute la région située au-dessus du point d'ébullition de la solution saturée.

Les méthodes mises en œuvre ont été : l'analyse thermique (courbes d'échauffement et courbes de refroidissement), la mesure par analyse de la solubilité, et enfin l'observation directe de la disparition de la phase solide dans un milieu agité, de température lentement croissante (1° en 2 ou 3 mn). Des recoupements ont permis de constater la concordance des résultats fournis par ces trois méthodes de travail.

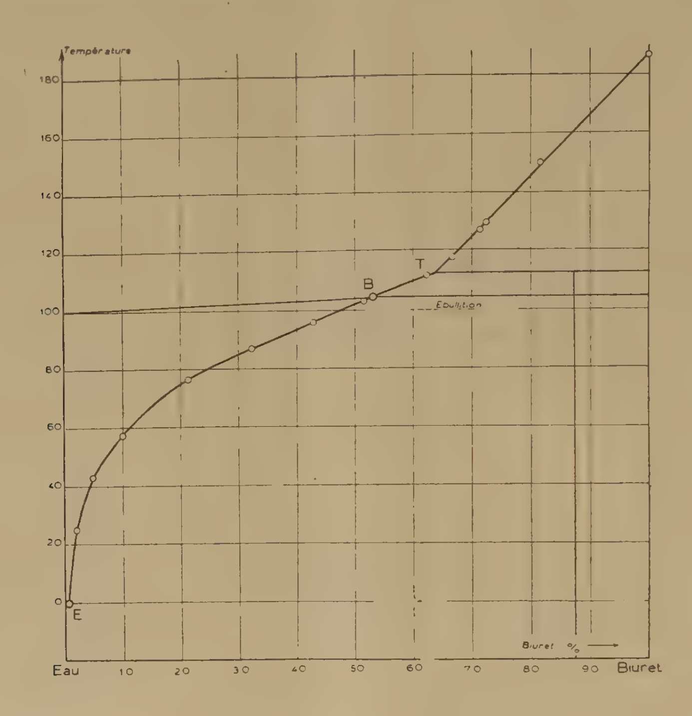
---

(2) Observations de M. L. Royer.

(3) Baeyer, *Ann. Chem.* 130, 1864, p. 154; Schiff, *ibid.*, 299, 1898, p. 240, signalent que l'analyse donne un net déficit d'eau par rapport à la formule du monohydrate.

(4) *Loc. cit.*

Le diagramme ci-dessous montre un point d'eutexie E glace-biuret hydraté, avec les coordonnées suivantes : — 0°,084 et 0,48 % (*g* de biuret dans 100 g de solution). La solubilité du biuret, faible à 0°, croît vite quand la température s'élève. A 25° on trouve 2,01 %, à 50° : 7,0 % et à 75° : 20,0 %. Au point d'ébullition B (760 mm) 105°,05 elle atteint 53,5 %. C'est toujours l'hydrate qui constitue la phase solide.



Sous pression un point de transition T apparaît. Les deux solides en équilibre avec la solution sont l'hydrate et le biuret anhydre (coordonnées : 112°,5 et 63,5 %).

La fin de la branche de liquidus rejoint directement le point de fusion du biuret. Mais dans cette zone les mesures deviennent délicates et demandent à être conduites rapidement, car le biuret en solution se décompose au-dessus de 120°. A sec la décomposition du biuret ne commence guère qu'à 160°. Elle est lente mais devient très rapide quant la fusion commence. Avec un produit soigneusement purifié, l'analyse thermique, selon la technique indiquée dans une précédente Note [5], conduit à un point de fusion voisin de 187°.

([5]) Rollet et Cohen-Adad, *Comptes rendus*, 229, 1949 p. 199.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la croissance épitaxique de cristaux de protoxyde de fer par oxydation ménagée du fer aux températures élevées*. Note (*) de MM. **Jacques Bénard** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons montré récemment [1] que si l'on soumet des cristaux de fer dont la surface a été soigneusement préparée, à une oxydation ménagée vers 850°, sous très basse pression d'oxygène, la réaction s'amorce en des points privilégiés en donnant naissance à des germes d'oxyde dont le nombre et la forme dépendent de l'orientation cristallographique de la surface.

Lorsqu'on opère sous une pression d'oxygène très légèrement supérieure (10^{-4} à 10^{-2} mm de mercure), le nombre et la vitesse de croissance des germes sont notablement accrus; après un certain temps, la surface se trouve entièrement recouverte d'une pellicule constituée exclusivement par du protoxyde de fer, dont l'épaisseur s'accroît progressivement. La texture de celui-ci dépend de l'orientation du réseau métallique sous-jacent. Sur certaines faces cristallines, l'oxyde possède un aspect basaltique ou lamellaire visible au microscope (*figure*, cristal *a*) sur d'autres, la cristallisation semble confuse (cristal *b*).



A ces différences de texture, correspondent des inégalités importantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde, qui se manifestent par la présence de dénivellations brusques aux limites des cristaux métalliques. Dans certains cas, les différences de direction de croissance de l'oxyde sur deux cristaux adjacents se traduisent par la présence d'un sillon très marqué.

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) J. Bardolle et J. Bénard, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231.

L'examen par les rayons X montre que les textures orientées formées sur une face déterminée sont constituées par un ensemble de petits cristaux possédant un axe cristallographique commun, ensemble qui se comporte dans les cas les plus favorables comme un individu cristallin unique et donne un diagramme de Laue avec des taches très fines. Les orientations relatives du réseau du métal et du réseau de l'oxyde sont en cours de détermination. La méthode des diagrammes en retour avec étalon indique pour le paramètre cristallin de l'oxyde prélevé sur une face 100 du métal une valeur ($a_{FeO} = 4,312$ Å) très voisine de celle qui est attribuée à FeO lorsqu'il est saturé de fer ([2]). La finesse de l'anneau de diffraction obtenu prouve que cette composition est réalisée uniformément dans l'ensemble de la pellicule. Le gradient de concentration dans l'oxyde est donc extrêmement faible dans les conditions où s'opère la réaction.

Ces résultats qui peuvent être obtenus également en présence d'azote contenant des traces d'oxygène, prouvent que l'oxydation ménagée du fer sous faible pression partielle d'oxygène :

1° favorise l'établissement, dès l'origine, d'une relation d'orientation entre l'oxyde et le métal sous-jacent;

2° permet le développement ultérieur de couches épitaxiques d'épaisseur notable et présentant des formes géométriques caractéristiques;

3° met en évidence des inégalités importantes de la vitesse de croissance suivant les diverses orientations.

Ces conclusions confirment en les généralisant un certain nombre d'observations faites par différents auteurs ([3]). Elles permettent en outre d'établir un parallèle entre le développement d'un cristal d'oxyde dans une phase gazeuse et celui d'un sel dans une solution sursaturée. Dans un cas comme dans l'autre les inégalités de la vitesse de croissance suivant les diverses orientations sont en effet d'autant mieux marquées que la vitesse d'ensemble du processus est plus faible.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variation de la vitesse d'oxydation anodique avec l'orientation de la face cristalline*. Note (*) de MM. **Jean Herenguel** et **Pierre Lelong**, présentée par M. Albert Portevin.

On sait que sur une éprouvette polycristalline d'aluminium soumise à une oxydation anodique de courte durée, dans un électrolyte tel que

---

([2]) J. Bénard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1949, p. 109.

([3]) A. Portevin, *Rev. Métall.*, 20, 1923, p. 396; L. B. Pfeil, *J. Iron Steel Inst.*, 119, 1929, p. 501; R. F. Mehl, E. L. Mac Candless et Rhines, *Nature*, 134, 1934, p. 1009; G. Chaudron et Collongues, *Congrès de Métallurgie*, Paris, 1950; *Rev. Métall.* (sous presse).

(*) Séance du 16 mai 1951.

l'acide sulfurique étendu, la surface de chaque grain présente une teinte d'interférence qui lui est propre, par examen en lumière blanche (¹).

Ce phénomène dépend à la fois de la variation d'épaisseur de la couche d'alumine et de l'indice de réfraction de celle-ci. On constate que si l'oxydation est faite à une vitesse relativement modérée (0,6 μ à la minute, c'est-à-dire avec une densité de courant de 1,5 A : dm^2), l'épaisseur du film d'alumine apparaît sensiblement constante sur tous les grains. Mais pour des vitesses d'oxydation plus grandes, cette épaisseur (mesurée sur une coupe micrographique) est alors assez différente d'un cristal à l'autre.

Nous avons étudié ces variations de vitesse d'oxydation, en fonction de l'orientation, avec un alliage à base d'aluminium de pureté 99,95 % renfermant 3 % de magnésium, parfaitement homogénéisé et recuit. Cet alliage était oxydé dans l'acide sulfurique à 10 % (en volumes), avec une densité de courant de 27 A : dm^2 pendant une durée de 5 mn, à 20° C. L'échantillon avait été soigneusement poli électrolytiquement. L'aspect de la surface sous le film d'oxyde, est celui de la figure 1.



Fig. 1. — Surface d'alliage Al-Mg à 3 % après l'oxydation anodique. G = 100.

Sur des coupes micrographiques, nous avons mesuré avec précision les épaisseurs d'alumine formées sur chaque grain. Il est possible de relever l'orientation de chaque face au moyen des figures de corrosion, l'attaque étant effectuée par le réactif de Lacombe et Beaujard (²). On peut ainsi construire par points le volume de croissance du film; nous avons constaté une forte anisotropie. Les directions [100] correspondent à la croissance la moins rapide, et les maxima sont sensiblement étalés autour des directions [111].

(¹) P. Lacombe et L. Beaujard, *Études sur les aspects des pellicules d'oxydation anodique formées sur l'aluminium et ses alliages* (*Publication de la Commission Technique des États et Propriétés de surface des Métaux*, 1944, p. 59).

(²) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 66.

L'écart relatif des vitesses de croissance entre maxima et minima est de l'ordre de 30 %, dans les conditions expérimentales indiquées précédemment. Nous avons établi une représentation stéréographique des vitesses d'oxydation (voir *fig.* 2) sur laquelle nous retrouvons les zones de minima à partir des directions [100], tandis que les maxima entourent de petits domaines où la vitesse est un peu plus faible autour des axes [111].

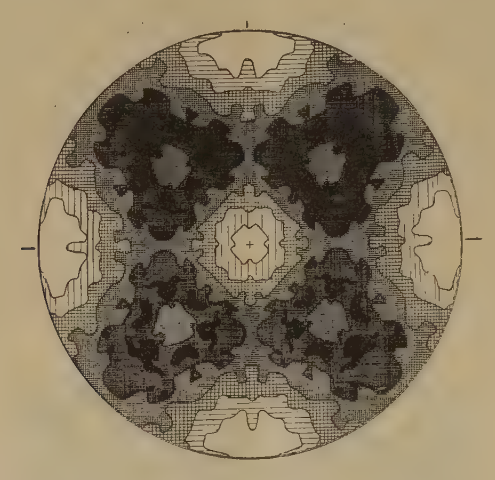


Fig. 2. — Représentation stéréographique des lignes d'égale vitesse d'oxydation pour le cristal d'alliage Al-Mg à 3 % homogène.

Il y a lieu d'insister sur le fait indiqué dès le début de cette Note, que les conditions de l'électrolyse peuvent plus ou moins masquer l'anisotropie chimique propre au cristal. Nous expliquons ce phénomène par une modification de la structure de l'alumine, que nous avons déjà eu l'occasion de décrire [3]. La vitesse d'oxydation, la nature de l'électrolyte et la température jouent un rôle prépondérant et ces facteurs déterminent la perméabilité de l'alumine formée au cours de l'électrolyse. Pour les couches minces au contraire, les résultats peuvent être rapprochés de ceux que A. T. Gwathmey a obtenus en étudiant les vitesses de croissance sur un monocristal de cuivre de forme sphérique [4].

L'étude de ces vitesses de croissance présente un intérêt pratique, les variations d'épaisseur de la couche d'alumine provoquent en effet des variations importantes des qualités optiques d'une surface réfléchissante oxydée anodiquement.

---

[3] *Rev. Métallurgie*, 42, 1945, p. 258.

[4] A. T. Gwathmey et F. W. Young, *Communication presentée aux Journées d'automne* 1950 *de la Société française de métallurgie* (A paraître dans la *Revue de Métallurgie*).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les réactions d'additions.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet, Raymond Daudel, René Gouarné** et Mme **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Il a été montré (1) qu'en théorie des orbitales moléculaires l'énergie E_π des électrons d'un hydrocarbure alternant *pair* peut s'écrire

$$E_\pi = N\alpha + (2n_0 + 1{,}568\,n_1 + 1{,}333\,n_2 + 1{,}177\,n_3 + 1{,}050\,n_4)\beta,$$

avec une erreur inférieure à 1 %.

Pour un hydrocarbure alternant impair M il faut multiplier le coefficient de β par $12{,}8/(11{,}8 + 10^{1,N})$, où N représente toujours le nombre des atomes de carbone. Cette formule s'applique également aux ions M^+ et M^-.

2. Quand on considère une réaction d'addition portant sur deux atomes contigus ou non d'un hydrocarbure alternant, la perte d'énergie des électrons π s'écrit

$$\Delta E_\pi = 2\alpha + k\beta$$

et k se calcule aisément à l'aide des expressions ci-dessus. On observe alors une relation univoque entre k et S, si S représente la somme des indices de valence libre (2) des atomes et de l'indice de liaison s'ils sont contigus, ou de la quantité 0,55 s'ils ne le sont pas (*fig.* 1). Le calcul de S appliqué à l'étude de la réaction de Diels Alder conduit donc à des résultats similaires de ceux de Brown (3). La figure 2 montre la relation entre S et la vitesse *relative* de fixation de l'anhydride maléique sur les polyacènes.

3. La courbe de la figure 3 montre la liaison existant entre la charge d'un atome d'un ion organique une fois positif, dérivant d'un radical libre hydrocarboné, purement conjugué, alternant et la contribution des électrons π à la chaleur d'activation d'une réaction ayant lieu sur cet atome sous l'influence d'un ion négatif.

Ce problème est posé, par exemple, par l'étude de la deuxième phase d'une réaction d'addition telle que

$$\left[C_6H_5\text{—}C\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right]^+ + Br^- \rightarrow C_6H_5\text{—}C\begin{matrix}H\\Br\\CH_3\end{matrix}$$

La relation obtenue montre que cette phase se fera de préférence sur un atome de type faible et que parmi les atomes de même type, ceux possédant

(*) Séance du 21 mai 1951.

(1) Roux et Daudel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1260.

(2) Chalvet et Daudel, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1306.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 691.

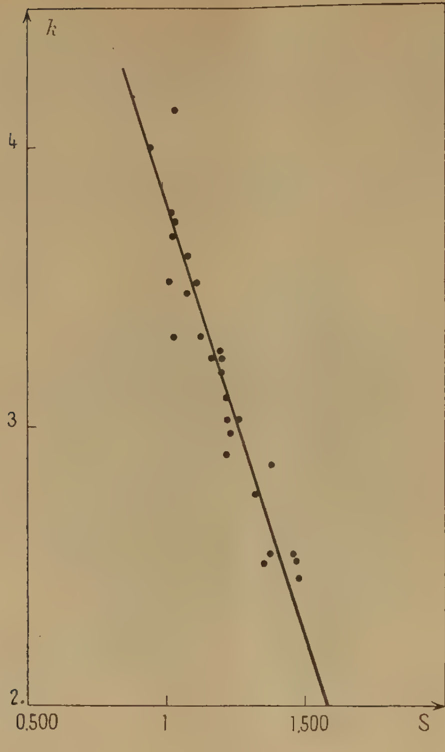


Fig. 1.

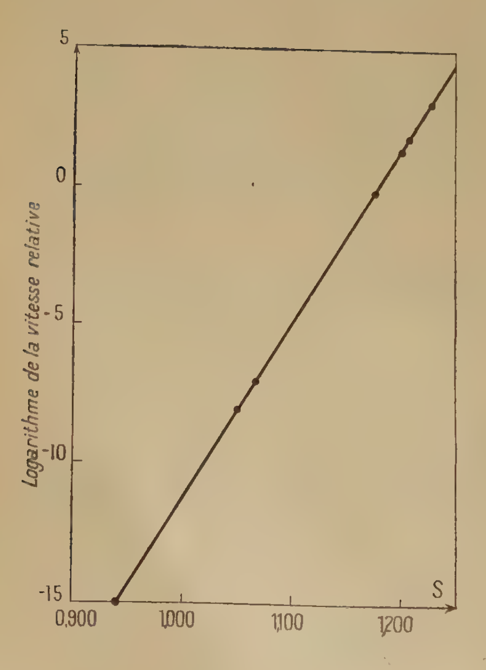


Fig. 2.

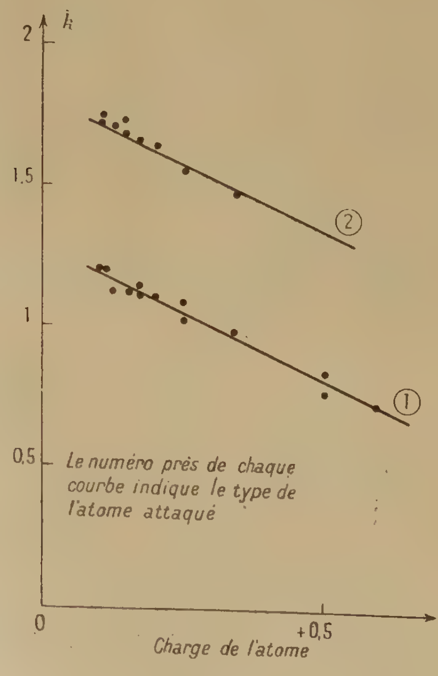


Fig. 3.

les plus fortes charges seront privilégiés. Les calculs de la figure 3 ont été réalisés en partie grâce aux formules

$$k = 2\sum_j y_j, \qquad y_j = 2\cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right),$$

$$q_r = \frac{n}{n+1} + \frac{(-1)^r}{n+1} \qquad (n = 2p+1 = \text{nombre de carbones},\ q = \text{charge}),$$

valables pour les ions positifs des chaînes linéaires.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les niveaux électroniques des polyacènes.* Note (*) de M. **Roland Lefebvre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On obtient, sans résolution d'équations séculaires, des valeurs approchées pour les énergies des orbitales moléculaires des polyacènes, qui se classent dans le même ordre que celui obtenu par le calcul direct.

J. R. Platt ([1]) a utilisé le modèle de l'électron libre pour décrire les spectres ultraviolets des hydrocarbures polycycliques dont les atomes de carbone n'appartiennent pas à plus de deux cycles. La même approximation s'applique simultanément à toutes ces molécules, ce qui permet d'assigner une même origine à leurs transitions électroniques.

L'objet de ce travail est de montrer qu'un traitement analogue est possible avec la méthode des orbitales moléculaires.

Si l'on supprime les liaisons intérieures de l'une de ces molécules, les équations séculaires deviennent identiques à celles d'une molécule en forme de polygone régulier, comme l'a montré F. London ([2]). L'énergie d'un électron π est invariante pour un ensemble de permutations des orbitales atomiques qui forme un groupe isomorphe à D_{nh} (n est le nombre des électrons π; le cas envisagé ici est celui où n est de la forme $n = 6 + 4m$).

Les orbitales atomiques ψ_k forment une base pour une représentation réductible Γ de ce groupe, qui se réduit suivant

$$\Gamma = \Gamma_{U}^{0'} + \Gamma_{g}^{1} + \ldots + \Gamma_{U}^{q-1} + \Gamma_{g}^{q'}, \qquad q = \frac{n}{2},$$

avec les notations de Margenau et Murphy ([3]).

Les orbitales moléculaires sont les combinaisons linéaires normalisées qui forment des bases pour les représentations irréductibles, construites à partir

(*) Séance du 28 mai 1951.

([1]) *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 484.

([2]) *J. Phys. Radium*, 8, 1937, p. 403.

([3]) *The Mathematics of Physics and Chemistry*, D. Van Nostrand Company, New-York, 1943, p. 553.

([4]) Eyring et Walter Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, New-York, 1944, p. 189.

de ([4]) $\sum_R \chi_j(R) R\psi_k$; $\chi_j(R)$ est le caractère de l'opération R pour la représentation d'indice j. ψ_k est une orbitale atomique quelconque.

$$\Gamma_U^0 \quad \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^{n} \psi_k, \qquad \Gamma_U^l{}_{\text{ou } g} \begin{cases} \Phi_{1l} = \dfrac{1}{\sqrt{2n}} \displaystyle\sum_{k=1}^{n} 2\cos\frac{2\pi kl}{n}\psi_k, \\ \Phi_{2l} = \dfrac{1}{\sqrt{2n}} \displaystyle\sum_{k=1}^{n} 2\sin\frac{2\pi kl}{n}\psi_k. \end{cases}$$

$$\Gamma_g^{q'} \quad \Phi_q = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k+1}\psi_k,$$

Pour $n=6$ on a les orbitales atomiques bien connues du benzène. Les énergies sont $We = \alpha + 2\beta\cos 2\pi l/n$, en ne tenant pas compte de l'intégrale de recouvrement.

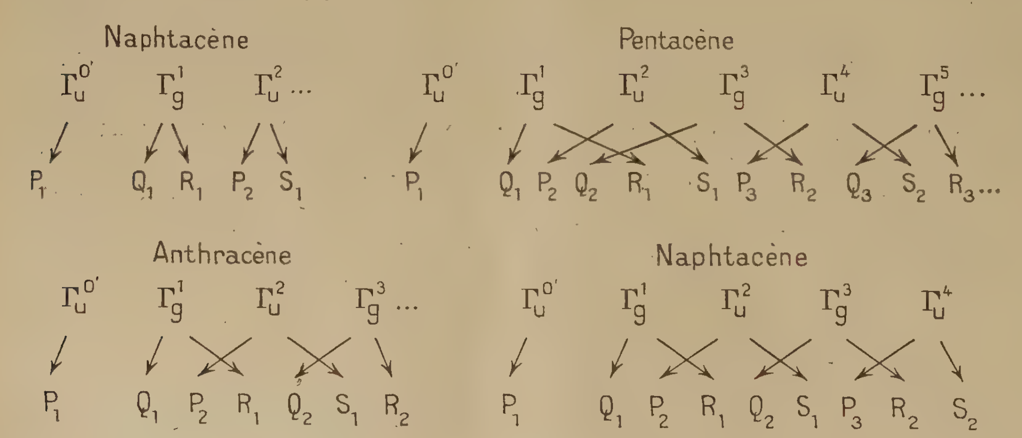
l est un nombre quantique de moment angulaire qui peut prendre les valeurs $l = 0, \pm 1, \ldots, \pm(q-1), q$.

La comparaison avec les niveaux de Platt est possible. Dans l'état fondamental les orbitales moléculaires $l = 0, \pm 1, \ldots, \pm(q/2 - 1)$ sont remplies. Les premières transitions proviennent de

$$\Gamma_{U \text{ ou } g}^{\frac{q-1}{2}} \times \Gamma_{g \text{ ou } U}^{\frac{q+1}{2}} = \Gamma_U^1 + \Gamma_U^q + \Gamma_U^{q'}.$$

Γ_U^1 correspond à $B_{a,b}$, Γ_U^q à L_a, $\Gamma_U^{q'}$ à L_b.

Ce procédé a été utilisé pour les polyacènes : naphtalène, anthracène, naphtacène et pentacène, auxquels C. A. Coulson a appliqué la méthode des orbitales moléculaires ([5]).



Pour ces molécules, il existe une numérotation des atomes qui fait des orbitales moléculaires données ci-dessus des bases pour les représentations irréductibles de D_{2h}.

([5]) *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 257.

On a, avec les notations de C.A. Coulson, les réductions :

$$\Gamma_{U}^{0\prime} = P, \qquad \Gamma_{g}^{\prime} = Q + R \quad l \text{ impair};$$
$$\Gamma_{g}^{q\prime} = R, \qquad \Gamma_{U}^{\prime} = P + S \quad l \text{ pair}.$$

Les niveaux dégénérés se séparent, lorsqu'on calcule les perturbations sur les énergies dues aux liaisons intérieures. On peut établir les correspondances suivantes, en se limitant pour simplifier à une moitié des orbitales moléculaires.

On obtient ainsi le même ordre des niveaux que celui donné par Coulson [5]. Les dégénérescences accidentelles, (P_2, R_1) et (Q_2, S_1) dans le cas de l'anthracène, (Q_3, R_2) et (P_5, S_3) dans le cas du pentacène, permettent de disposer les niveaux dans l'ordre donné ci-dessus.

Dans le développement de chaque orbitale moléculaire en fonction de celles des combinaisons linéaires Φ_0, Φ_{11}, Φ_{21}, ... Φ_q qui appartiennent à la même représentation de D_{2h}, il y a un coefficient qui est grand comparé aux autres, ce qui explique pourquoi les niveaux se classent dans le même ordre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction d'équilibre entre un acide et un anhydride organique. I. Méthodes de contrôle analytique.* Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Élias El-Kik**, présentée par M. Marcel Délépine.

Le mélange de l'anhydride d'un acide organique avec un acide organique différent est, dans le cas général, le siège d'une réaction d'équilibre qui peut s'écrire qualitativement

$$(RCO)_2O + R'COOH \rightleftharpoons RCOOH + (R'CO)_2O + \begin{matrix} RCO \\ R'CO \end{matrix}\!\!>O.$$

Mais l'anhydride mixte, dans le cas où il peut se former, ne résiste pas à l'action prolongée de la chaleur et, à part l'anhydride acéto-formique qui n'entre pas dans le cadre de ce travail, se dédouble en donnant naissance aux deux anhydrides simples.

Nous avons, jusqu'à présent, limité notre étude à l'équilibre qui s'établit entre acide et anhydride de la série acyclique, en particulier anhydride acétique et différents acides homologues supérieurs.

En partant d'un mélange contenant des poids déterminés de chaque constituant, poids exprimés en nombre de molécules :

(1) $$K \text{ molécules } (CH_3CO)_2O + 2 \text{ molécules } RCOOH$$

on aura à l'équilibre, pour $K = 1$, x étant le nombre de molécules transformées.

(2) $$(1-x)(CH_3CO)_2O + 2(1-x)RCOOH \rightleftharpoons 2x\,CH_3COOH + x(RCO)_2O.$$

(*) Séance du 4 juin 1951.

Suivant la solubilité dans l'eau des acides RCOOH, la méthode analytique que nous avons adoptée pour l'étude de l'équilibre est différente, et, pour cette raison, nous avons réparti ces acides en deux groupes : I. Acides RCOOH insolubles dans l'eau. II. Acides RCOOH solubles dans l'eau.

I. Avec l'acide palmitique, par exemple, nous avons l'équilibre

$$(3)\quad (1-x)(CH_3CO)_2O + 2(1-x)C_{15}H_{31}COOH \rightleftharpoons 2xCH_3COOH + x(C_{15}H_{31}CO)_2O.$$

En prenant A grammes d'anhydride acétique et B grammes d'acide palmitique tels que $B = 256A/102$, la relation (3) devient

$$(4)\quad \frac{A}{102}(1-x)(CH_3CO)_2O + \frac{2B}{256}xC_{15}H_{31}COOH \rightleftharpoons \frac{2A}{60}xCH_3COOH + \frac{Bx}{494}(C_{15}H_{31}CO)_2O.$$

Principe de la méthode. — A et B étant connus, pour que ce mélange soit entièrement déterminé, il suffit de calculer x, autrement dit de doser un seul constituant du mélange, par exemple l'anhydride acétique.

Mode opératoire. — Un poids déterminé du mélange (4) est versé dans de l'eau saturée d'aniline. L'anhydride acétique donne de l'acétanilide et de l'acide acétique. Cette réaction est totale, l'hydrolyse de l'anhydride acétique étant pratiquement nulle ([1]), ([2]). L'acide acétique global est ensuite titré par une solution normale de soude en présence de phénolphtaléine. L'anhydrisation de l'acide palmitique ne se produit pas dans ces mêmes conditions. D'autre part, la formation de l'anhydride mixte acéto-palmitique n'étant pas à craindre, cette méthode permet de suivre l'évolution du système et d'étudier l'influence des différents facteurs de l'équilibre.

Calcul. — Une molécule d'anhydride acétique donne, par hydrolyse totale, deux molécules d'acide acétique. S'il faut n molécules de soude pour neutraliser l'acide acétique final : $2-n$ est le nombre de radicaux CH_3CO- fixés par l'aniline, c'est-à-dire le nombre de molécules d'anhydride acétique se trouvant à l'équilibre dans la prise d'essai, donc

$$1-x = 2-n \quad \text{et} \quad x = n-1.$$

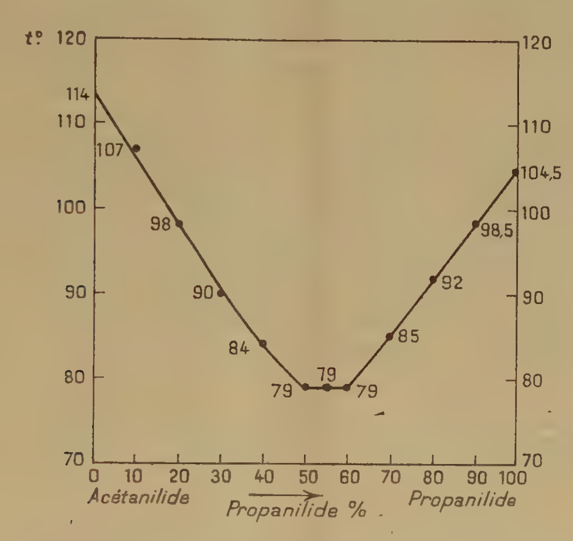
Dans ce calcul, nous avons supposé l'anhydride acétique exempt d'acide acétique. Un dosage préliminaire permet de calculer le taux d'acide acétique contenu dans l'anhydride utilisé.

([1]) A. et L. Lumière et H. Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906, p. 625.

([2]) A. Léman, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1947, p. 514 et 3, 1949, p. 246.

II. La méthode précédente ne s'applique plus, et de plus il se forme de l'anhydride mixte; par exemple, avec le système acide propionique-anhydride acétique, l'anhydride acéto-proprionique.

Nous avons tenté de résoudre le problème par l'analyse thermique des mélanges acétanilide-propanilide obtenus par action de l'aniline sur le mélange des anhydrides. En effet, la courbe de fusibilité des mélanges acétanilide-propanilide (³) possède un eutectique fondant à 79° environ pour un mélange



Courbe de fusibilité des mélanges acétanilide/propanilide.

à 55 % d'acétanilide (acétanilide : F 114-115°; propanilide : F 104-105°). La variation du point de fusion de ces mélanges s'étale donc sur un intervalle de température d'une soixantaine de degrés. Par conséquent, si l'on prépare les anilides dans des conditions où seuls les anhydrides réagissent, la détermination du point de fusion donne la composition du mélange avec une approximation suffisante.

Mais dans le cas où il se forme l'anhydride mixte acéto-propionique, il reste à déterminer lequel des radicaux acétyle ou propionyle réagit sur l'aniline.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne nous permettent pas de conclure. Nous exposerons dans une Note ultérieure les résultats obtenus en appliquant ces deux méthodes à l'étude cinétique de divers équilibres entre acides et anhydrides organiques.

(³) E. C. Gilbert et L. Clarke. *J. Am. Ch. Soc.*, 49. 1927, p. 2296.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les formes tautomères thiocétone-thiol dans la série de la thiopyridone-2*. Note de M. **Jean Renault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le diazométhane met en évidence les deux formes tautomères thiol-thiocétone de la thiopyridone-2 alors que les halogénures et les sulfates d'alcoyles ne conduisent qu'à des dérivés de la forme thiol. Au contraire la thiopipéridone-2 réagit exclusivement sous cette dernière forme. L'étude réfractométrique des sulfures mixtes obtenus permet de déterminer la valeur de la réfraction atomique du soufre dans ces sulfures organiques.

Nous avons précédemment décrit ([1]) la préparation de quelques thiopyridones-2 et thiopipéridones-2. La présente Note envisage l'action des agents alcoylants sur la thiopyridone-2 et la thiopipéridone-2.

On sait que l'alcoylation de la pyridone-2 met en évidence deux formes tautomères : pyridone-2 ⇌ 2-hydroxypyridine; l'action d'un iodure d'alcoyle sur le sel d'argent de la 2-hydroxypyridine conduit à une 2-alcoxypyridine ([2]) alors que, dans les mêmes conditions, son sel alcalin engendre une N-alcoylpyridone-2 ([3]).

Il était donc possible d'envisager pour le thiodérivé correspondant une tautomérie identique thiopyridone ⇌ pyridinethiol (I), (II).

(I) CH, HC, CH, HC, C=S, N—H ⇌ (II) CH, HC, CH, HC, C—SH, N

(I′) CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, C=S, NH ⇌ (II′) CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, C—SH, N

L'existence de la forme thiol (II) trouve déjà sa justification dans l'oxydation de la thiopyridone-2 en disulfure de pyridyle ([1]). De plus, les halogénures et les sulfates d'alcoyles agissant sur la thiopyridone, sur ses sels de potassium ou d'argent, engendrent exclusivement un sulfure d'alcoyle et de pyridyle-2; ces sulfures sont stables en milieu acide. Sous l'action du nickel Raney ([4]), ils donnent quantitativement de la pyridine, ce qui en établit la constitution.

Le diazométhane opposé à la thiopyridone-2 conduit au contraire, à un mélange de sulfure de méthyle et de pyridyle-2 (80 %) et de N-méthylthiopyridone-2 (1,25 %). Cette réaction met en évidence l'existence des deux formes tautomères thiocétone-thiol [(I) et (II)]. La réactivité du groupement SH demeure toutefois prépondérante.

([1]) J. Renaelt, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 77,
([2]) H. Pechmann et O. Baltzer, *Ber. D. Chem. Gessell.*, 24, 1891, p. 3144.
([3]) C. Räth, *Ann.*, 489, 1931, p. 107.
([4]) J. Bougault, E. Cattelain et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 657.

Contrairement à la pyridone-2, la pipéridone-2 ne réagit que sous la forme lactame. Il semblait donc raisonnable d'admettre pour le thiodérivé correspondant une structure analogue (I'). Cependant nous avons constaté que la thiopipéridone-2 (2 mol) était oxydée par l'iode (1 mol) en milieu alcalin pour conduire au disulfure de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2 que nous avons isolé sous forme de chloromercurate ($C_{10}H_{16}N_2S_2$, $4\,Cl_2Hg$) F 155°. Cette réaction ne peut s'expliquer que par l'existence de la forme thiol (II').

Par ailleurs, la thiopipéridone-2 se combine, molécule à molécule, aux halogénures et aux sulfates d'alcoyles pour conduire, en milieu neutre, aux sulfures d'alcoyles et de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2. En milieu alcalin, au contraire, une désulfuration se produit avec formation d'alcoylmercaptan et de pipéridone-2. Les sels des sulfures d'alcoyles et de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2, chauffées en milieu alcoolique, se scindent en mercaptan et en pipéridone-2, ce qui justifie leur structure. Nous avons d'autre part constaté, que le diazométhane ne réagit ni sur la thiopipéridone-2 ni sur la pipéridone-2. Ainsi, dans le cas de la thiopipéridone-2, seule la forme thiol (II') peut être mise en évidence.

Nous avons complété l'étude des sulfures mixtes précédents par leur examen réfractométrique. En adoptant pour l'azote pyridique (—N=) la valeur (4,104) proposée par Auwers ([5]), nous avons trouvé pour l'atome de S lié d'une part à un radical alcoyle et d'autre part à un noyau pyridyle ou à un cycle tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2 une valeur identique (7,99) à celle obtenue par Boudet ([6]) pour le soufre des sulfures d'alcoyles. Courtot ([7]) avait récemment étudié le cas du sulfure de méthyle et de pyridyle-2 et du sulfure d'éthyle et de pyridyle-2; ses résultats numériques s'écartent quelque peu des nôtres : cet auteur a en effet adopté pour la réfraction atomique de l'azote pyridique une constante différente de celle d'Auwers.

Description des dérivés obtenus. — Sulfure de méthyle et de pyridyle-2 ([7]) (C_6H_7NS). E_{22} 91°; n_D^{22} 1,589; d_4^{22} 1,120. R. A. de (—S—) 7,88; chlorhydrate F 167-168°; méthylsulfate F 120-121°.

Sulfure d'éthyle et de pyridyle-2 ([7]) (C_7H_9NS). E_{15} 89°,5; n_D^{22} 1,569; d_4^{22} 1,073. R. A. de (—S—) 8,08; iodhydrate F 102-103°; picrate F 113-114°.

Sulfure de butyle (n) et de pyridyle-2 ($C_9H_{13}NS$). E_{13} 115°; n_D^{22} 1,549; d_4^{22} 1,024. R. A. de (—S—) 8,24; iodhydrate F 132°; picrate F 93°.

Sulfure de benzyle et de pyridyle-2 ($C_{12}H_{11}NS$). E_4 153-154°; n_D^{22} 1,628; d_4^{22} 1,145. R. A. de (—S—) 8,29; bromhydrate F 135-136°; picrate F 155°.

Sulfure de pyridyle-2 ([7]) ($C_{10}H_8N_2S$). E_9 172-173°; n_D^{22} 1,648; d_4^{22} 1,227. R. A. de (—S—) 7,66; dibromhydrate F vers 215°; monopicrate F 120°.

([5]) *Zeits. Physik. Chem.*, 16, 1933, p. 33.

([6]) R. Boudet et R. Raimbaud, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 8, 1948, p. 793.

([7]) Ch. Courtot et J. P. Zwilling, 18e *Congrès de Chimie Industrielle* (Nancy), 18, 1938, p. 796.

Sulfure de méthyle et de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2 ($C_6H_{11}NS$). E_{28} 91-92°; n_D^{22} 1,530; d_4^{22} 1,044; R. A. de (—S—) 7,44; iodhydrate F 175°.

Sulfure de benzyle et de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2 ($C_{12}H_{15}NS$). E_7 159-160°; bromhydrate F 172°.

Sulfure de pyridyle-2 et de tétrahydro 3.4.5.6-pyridyle-2 ($C_{10}H_{12}N_2S$) dibromhydrate F 204-205°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses du pentyne-4 ol-1, à partir du dihydro-2.3 pyranne et du méthylène-2-tétrahydrofuranne.* Note de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

On peut admettre que la production de pentyne-4 ol-1, dans la réaction du butylsodium naissant sur le bromo-3 dihydropyranne, est due au réarrangement du dihydropyrannyl-3 sodium [formule (I)], qui se formerait transitoirement [1] :

```
CH2—C—Br              CH2—C—Na         CH2—C⁻              CH2—C
|    ||      RNa      |    ||          |    ||             |    |||
CH2  CH     ——→       CH2  CH     →    CH2  CH⁺  } Na⁺  →  CH2  CH
|    |      —RBr      |    |           |                   |
CH2—O                 CH2—O            CH2—O⁻              CH2—O—Na
                        (I)
```

Ce dihydropyrannyl-3 sodium peut s'obtenir plus simplement encore, en faisant agir le dihydropyranne sur une suspension d'amylsodium dans l'éther de pétrole, à —10°. Le pentyne-4 ol-1 se forme alors avec un rendement sensiblement quantitatif par rapport au dihydropyranne consommé; mais, même avec un excès d'amylsodium, la transformation ne porte pas sur plus de 40 % de l'époxyde mis en œuvre.

Or, le dihydropyranne non transformé est récupérable intégralement après traitement par l'eau du produit de la réaction. Ceci laissait donc supposer qu'à côté du dihydropyrannyl-3 sodium, il se formait un autre dérivé sodé plus stable.

Pour vérifier cette hypothèse, on a ajouté une molécule de dihydropyranne à une suspension d'une molécule d'amylsodium dans 250 cm³ d'éther de pétrole à —10°, et après 12 h de repos, on a traité le tout par 250 g de « carboglace ». Après addition d'eau, il se sépare une couche éthérée renfermant le pentyne-4 ol-1, et la couche aqueuse, lavée à l'éther, est additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique concentré : on obtient ainsi, avec un rendement de 80 % compté sur le dihydropyranne non transformé en pentynol, un acide cristallisant en aiguilles fusibles à 68°, et que sa composition (C % = 55,95, H % = 6,15) autant que ses propriétés nous font considérer comme l'acide *dihydro-5.6 pyranne-2 carboxylique* [formule (III)].

Il fixe en effet 1 mol d'hydrogène en donnant l'acide *tétrahydropyranne carboxylique-2* (E_{20} 140-141°; ester *p*-bromophénacylique, F 102°), et son

(1) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1473.

hydrolyse fait apparaître, non pas une fonction aldéhydique, mais une fonction cétonique.

Tout ceci montre que, dans la réaction précédente, il se forme, à côté du dihydropyrannyl-3 sodium, une quantité importante de dihydropyrannyl-2 sodium [form. (II)] :

$$\begin{array}{c} CH_2-CH \\ | \quad \| \\ CH_2 \quad CH \\ | \quad | \\ CH_2-O \end{array} \xrightarrow[-RH]{RNa} \begin{cases} \xrightarrow{39\ \%} \begin{array}{c} CH_2-C-Na \\ | \quad \| \\ CH_2 \quad CH \\ | \quad | \\ CH_2-O \end{array} \longrightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-ONa \\ \xrightarrow{61\ \%} \underset{(II)}{\begin{array}{c} CH_2-CH \\ | \quad \| \\ CH_2 \quad C-Na \\ | \quad | \\ CH_2-O \end{array}} \xrightarrow{CO_2} \underset{(III)}{\begin{array}{c} CH_2-CH \\ | \quad \| \\ CH_2 \quad C-CO_2Na \\ | \quad | \\ CH_2-O \end{array}} \end{cases}$$

Au contraire, avec le méthylène-2 tétrahydrofuranne ([2]), on n'obtient qu'un seul dérivé sodé. Cet époxyde, traité par une quantité équimoléculaire d'amylsodium, conduit au pentyne-4 ol-1 avec un rendement de 42 %. En doublant la proportion d'amylsodium, le rendement en pentyne-4 ol-1 monte à 98 %, la totalité du méthylène-2 tétrahydrofuranne entrant en réaction :

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \quad C \\ H_2C\langle \qquad | \\ CH_2 \quad O \end{array} \xrightarrow[-RH]{RNa} \begin{array}{c} CH-Na \\ \| \\ CH_2 \quad C \\ H_2C\langle \qquad | \\ CH_2 \quad O \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH_2 \quad C \\ H_2C\langle \\ CH_2 \quad O-Na \end{array} \xrightarrow[-RH]{RNa} \begin{array}{c} C-Na \\ ||| \\ CH_2 \quad C \\ H_2C\langle \\ CH_2 \quad O-Na \end{array}$$

Ces essais suggèrent une interprétation simple de la préparation du pentynol, récemment indiquée par E. R. H. Jones ([3]) : lorsqu'on fait agir l'amidure de sodium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle, au sein de l'ammoniac liquide, il se formerait non seulement du méthylène-2 tétrahydrofuranne, mais encore le dérivé sodé de cet époxyde, qui se réarrangerait ensuite comme il vient d'être indiqué,

$$\begin{array}{c} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2 \quad CH \\ H_2C\langle \qquad | \\ CH_2 \quad O \end{array} + NaNH_2 \rightarrow ClNH_4 + \begin{array}{c} CH-Na \\ \| \\ CH_2 \quad C \\ H_2C\langle \qquad | \\ CH_2 \quad O \end{array}$$

([2]) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 520.

([3]) *Chem. Soc.*, 1950, p. 757.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de deux diéthylaminopropyl-N phénothiazines isomères et de leurs homologues diméthylaminopropylés.* Note de MM. **Paul Charpentier**, **Paul Gailliot** et **Jacques Gaudechon**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la condensation des dialcoylamino-1 chloro-2 propanes avec la phénothiazine conduit à deux isomères correspondant aux formules (I) et (II), le second de ces isomères se formant d'ailleurs en quantité prépondérante [1], [2],

$CH_3-CH(-N\text{phénothiazine})-CH_2-NR_2$ (I)

$\text{phénothiazine}-N-CH_2-CH(NR_2)-CH_3$ (II)

$R = CH_3$ ou C_2H_5

L'un de nous a déjà établi [1] la constitution de l'isomère (II) ($R = CH_3$). Poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous avons élucidé, par la même méthode, la constitution de l'isomère (II) ($R = C_2H_5$) dont l'iodométhylate fond vers 238°.

Ayant ainsi établi les formules des corps du type (II), nous nous sommes proposé de résoudre le même problème pour ceux du type (I). La méthode qui avait fait ses preuves dans le premier cas s'est cependant révélée d'une application moins facile dans le deuxième cas, et c'est ce qui nous a incités à aborder le problème par une autre voie.

Il est bien connu que les amines aromatiques alcoylées à l'azote se scindent sous l'action des hydracides en halogénures d'alcoyles et en amines aromatiques primaires ou secondaires. Nous avons constaté que cette réaction s'appliquait aux dialcoylaminoalcoyl-N phénothiazines et, comme elle se fait en milieu acide, il est peu probable qu'elle s'accompagne d'une transposition.

En chauffant à reflux durant une demi-heure 0,014 mol des amines du type (I) avec 50 cm^3 d'une solution d'acide bromhydrique à 48 %, il se forme, d'une part, de la phénothiazine et, d'autre part, les bromhydrates de bromo-2 dialcoylamino-1 propanes (alcoyl = CH_3 ou C_2H_5 selon que $R = CH_3$ ou C_2H_5). Par dilution du produit de la réaction avec 250 cm^3 d'eau, la phénothiazine précipite : on la sépare par filtration et l'identifie par son point de fusion. Le filtrat est évaporé à sec sous vide : on obtient un bromhydrate d'amine; celui-ci, traité par 0,014 mol de picrate de lithium, donne le picrate corres-

---

(1) P. Charpentier, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 306.
(2) P. Charpentier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 415.

pondant de dialcoylamino-1 bromo-2 propane, que l'on fait recristalliser dans l'alcool éthylique.

La (diméthylamino-1′ propyl-2′)-10 phénothiazine [formule (I), $R = CH_3$] nous a donné ainsi le picrate du diméthylamino-1 bromo-2 propane : ($C_6H_3O_7N_3$, $CH_3CHBrCH_2N(CH_3)_2$ (F 113-114°; trouvé %; N 14,05; Br 20,15).

La (diéthylamino-1′ propyl-2′)-10 phénothiazine [formule (I), $R = C_2H_5$) nous a donné, d'une façon analogue, le picrate du diéthylamino-1 bromo-2 propane $C_6H_3O_7N_3.CH_3CHBrCH_2N(C_2H_5)_2$ (F 129-130°; trouvé %, N 13,00; Br 18,75).

Ces deux picrates ont été identifiés par comparaison avec des échantillons de constitution certaine obtenus à partir de diméthylamino-1 propanol-2 et de diéthylamino-1 propanol-2 (bromuration par le bromure de thionyle).

Nous avons soumis également à la même dégradation par l'acide bromhydrique bouillant les dérivés correspondant à la formule (II). La (diméthylamino-2′ propyl-1′)-10 phénothiazine [formule (II), $R = CH_3$)] nous a donné le picrate du bromo-1 diméthylamino-2 propane $C_6H_3O_7N_3$, $CH_3.CH(CH_2Br).N(CH_3)_2$ (F 145-146°; trouvé % N 14,25).

Quant à la (diéthylamino-2′ propyl-1′)-10 phénothiazine [formule (II), $R = C_2H_5$)], elle nous a conduits au picrate du bromo-1 diéthylamino-2 propane $C_6H_3O_7N_3.CH_3.CH(CH_2Br).N(C_2H_5)_2$ (F 114-115°; trouvé %, N 13,15; Br 19,15).

Ce dernier picrate a été identifié avec un échantillon de constitution certaine obtenu à partir du diéthylamino-2 propanol-1.

Nous pouvons donc conclure de l'ensemble de ces résultats à l'exactitude des formules que nous avons attribuées précédemment aux produits de condensation de la phénothiazine avec les α-dialcoylamino-chloro-propanes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du noyau naphtacénique à partir du noyau anthracénique. Un triphénylnaphtacène portant l'un des phényles en benzo.* Note (*) de M. **Roger-Gilbert Douris**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On a préparé le diphényl-9.10 naphtacène et le triphényl-4.9.10 naphtacène en partant du mésodiphénylanthracène par addition directe d'un cycle hexagonal au noyau anthracène puis fixation d'un phényle sur ce cycle.

Les réactions d'annellation reposant sur la cyclisation d'un acide γ-aryl-butyrique ont été souvent employées dans la chimie des corps polycycliques. Mais ces procédés conduisent fréquemment à des cyclisations angulaires. Ainsi, l'acide (2′ naphtyl) 4 butyrique permet de préparer des dérivés du

(*) Séance du 4 juin 1951.

phénanthrène ([1]) et l'acide (2′ anthryl) 4 butyrique des dérivés du benzo-1.2 anthracène angulaire ([2]). Il existe cependant des exemples où ce genre de réactions se montre sensible à l'empêchement stérique. On pouvait donc espérer que ce procédé appliqué au mésodiphénylanthracène était capable éventuellement de fournir par cyclisation linéaire, un produit naphtacénique, l'encombrement considérable créé par les phényles accrochés en méso, pouvant interdire la cyclisation 1.2.

C'est effectivement ce que nous avons observé : à l'aide de la chaîne de réactions décrite ci-après, nous avons pu préparer le diphényl-9.10 naphtacène, déjà obtenu auparavant par Ch. Dufraisse et R. Horclois ([3]) en employant une toute autre méthode. De plus, la présence d'un produit intermédiaire cétonique nous a permis d'obtenir le triphényl-4.9.10 naphtacène qui n'était pas encore décrit.

Cet ensemble de résultats peut être considéré comme un procédé supplémentaire d'obtention de l'enchaînement naphtacénique, pour la formation duquel on a utilisé des méthodes très différentes et des matières premières non anthracéniques.

On prépare d'abord l'acide mésodiphénylanthroylpropionique (I) par condensation à froid du mésodiphénylanthracène en solution dans le chlorobenzène avec l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, le produit se présente en cristaux jaune clair ($C_{30}H_{22}O_3$, F_{inst} 219°). Son ester éthylique, $C_{32}H_{26}O_3$, fond à 148° (inst.).

Le passage à l'acide mésodiphénylanthrylbutyrique (II) peut se faire par la réaction de Clemmensen, mais avec un médiocre rendement. Il est préférable d'utiliser la méthode de Kishner-Wolff modifiée par Huang Minlon ([4]) qui donne un rendement de 70-75 %. Le produit se présente en cristaux incolores qu'on recristallise dans l'acétate d'éthyle ($C_{30}H_{24}O_2$, F_{inst} 138°).

La cyclisation de cet acide s'obtient en traitant son chlorure d'acide (qu'on n'isole pas) par le chlorure d'aluminium en présence de chlorobenzène. La cétone cyclique obtenue (III) est un corps jaune bien cristallisé, sublimable sous vide poussé ($C_{30}H_{22}O$, F_{inst} 341°). Ce composé, hydrogéné par la méthode de Huang Minlon se transforme en tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-9.10 naphtacène qu'on identifie par son point de fusion et l'épreuve du mélange (IV). De plus la déshydrogénation de ce dernier produit par la litharge ([3]) donne du diphényl-9.10 naphtacène identifié par son point de fusion et son spectre d'absorption dans le visible (V).

([1]) W. E. Bachmann et R. O. Edgerton, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2219.

([2]) J. W. Cook et A. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 505.

([3]) *Bull. Soc. Chim. France*, 5e série, 3, 1936, p. 1900.

([4]) *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

Ces réactions prouvent en même temps que la cyclisation s'est bien faite dans le sens d'un enchaînement linéaire, que le composé cétonique cyclique est le céto-4 diphényl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 naphtacène et que les acides mésodiphénylanthroylpropionique et mésodiphénylanthrylbutyrique ont leur chaîne latérale accrochée en position 2.

La cétone cyclique (III) peut être phénylée par le phényl-lithium, ce qui donne l'hydroxy-4 phényl-4 tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-9.10 naphtacène (VI), cristaux jaune verdâtre ($C_{36}H_{28}O$, F_{inst} 201°).

Ce carbinol se déshydrate par chauffage dans l'acide acétique à l'ébullition en donnant le dihydro-1.2 triphényl-4.9.10 naphtacène (VII) cristaux losangiques, jaunes, sublimables sous vide poussé ($C_{36}H_{26}$, F_{inst} 217°).

Ce produit peut être transformé en carbure naphtacénique par déshydrogénation soit par la litharge, soit mieux par le charbon palladié. On obtient ainsi le triphényl-4.9.10 naphtacène (VIII) composé cristallisé jaune orangé ($C_{36}H_{24}$, F_{inst} 219°) qui est un isomère du triphényl-9.10.11 naphtacène (IX) préparé par Ch. Dufraisse et M. Badoche [5] à partir du rubrène. A l'état cristallisé, les deux produits ont une couleur différente, le point de fusion du mélange est abaissé de 30° environ, mais leurs spectres d'absorption présentent des maxima très peu décalés. Enfin, comme cela était prévisible, ce produit (VIII) est très rapidement photooxydable en donnant un photooxyde cristallisé incolore dont nous continuons l'étude.

([5]) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 242.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les thiényl-acétylènes.* Note de M. **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le bromo-3 thiofène ([1]) peut être préparé avec un bon rendement à partir du tribromo-2.3.5 thiofène, par hydrolyse de son dimagnésien. Contrairement à ce qu'indiquent certains auteurs ([2]), on peut, par cette méthode, substituer en une seule opération deux atomes de brome. On obtient ainsi, en proportions égales, le bromo-3 thiofène et un mélange des dibromo-2.3 et dibromo-2-4 thiofène; ce mélange, traité comme le tribromothiofène, conduit également au bromo-3 thiofène ([3]). (I) É 156-158°; n_D^{15} 1,596; d_4^{20} 1,735.

Ce bromo-3 thiofène, par entraînement au bromure d'éthyle, donne un magnésien qui, condensé avec l'acétaldéhyde, fournit le méthyl-3-thiényl-carbinol. (II) $É_{14-15}$ 103-105°; n_D^{14} 1,549; d_4^{16} 1,188.

Quand on essaye de déshydrater cet alcool sur bisulfate de potassium, on obtient un mélange de vinyl-3 thiofène (III), É 150-151°; n_D^{15} 1,569; d_4^{15} 1,082, et d'acétyl-3 thiofène (IV), identique au produit décrit par Campaigne et Le Suer ([4]), F 57; $É_{15}$ 100-102°; phénylhydrazone F 114°. Ce dernier résultat est au moins inattendu.

Le vinyl-3 thiofène est beaucoup plus stable que son isomère en position α, qui se résinifie très facilement.

Il donne un dibromure (V), F 91, 5-92°, qui réagit très lentement sur l'éthylate de sodium, même à l'ébullition de l'alcool.

Quand on traite ce dibromure par la potasse alcoolique, on obtient un mélange de 3-thiénylacétylène (IV), E_{60} 65-67°; n_D^{15} 1,575 et d'un bromure éthylénique E_{15} 76-80°, ce qui, étant donnée la proximité des points d'ébullition dans les séries thiofénique et benzénique, semble indiquer que le brome est fixé sur le carbone juxtanucléaire (VII).

Quand on traite ce mélange par une solution de potasse dans l'éthoxy-éthanol, on arrive à un produit unique, E_{15} 145-150°, n_D^{14} 1,532, qui ne présente plus la réaction des acétyléniques vrais, et doit provenir de la fixation de l'alcool sur la triple liaison, d'où sa formule probable (VIII)

(thiophène substitué en 3 par R)

(I) R = —Br
(II) R = —CHOH—CH_3
(III) R = —CH=CH_2
(IV) R = —CO—CH_3
(V) R = —CHBr—CH_2Br
(VI) R = —C≡CH
(VII) R = —CBr=CH_2
(VIII) R = —C(=CH_2)—O$CH_2$$CH_2$—$OC_2H_5$

([1]) **Steinkopf, Jacob** et **Penz**, *Liebig's Annalen*, p. 512-36.

([2]) **Elderfield**, *Heterocyclic compounds*, 1, (J. Wiley, 1950), p. 223.

([3]) **Steinkopf** et **V. Petersdorff**, *Liebig's Annalen*, p. 543-128.

([4]) *Journal of the American Chemical Society*, 70, 1948, p. 1555.

Le dérivé cuivreux du 3-thiénylacétylène, oxydé par le ferricyanure de potassium, conduit au di-(3-thiényl)-diacétylène, F 110°.

$$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$$

S S

Tous ces dérivés 3-thiophéniques présentent une assez grande inertie chimique : formation laborieuse du bromure de 3-thiénylmagnésium, stabilité de l'éthylénique, action à peu près nulle de l'éthylate de sodium sur le dibromure de ce dernier, obtention toujours incomplète de l'acétylénique.

Ces phénomènes s'opposent nettement à la grande réactivité des dérivés α, qui sont couramment instables : polymérisation du vinyl-2 thiofène, dont le dibromure (I′) F 48°-49°, même soigneusement purifié, se décompose totalement en quelques jours.

De même, si ce bromure, traité à 0° par l'éthylate de sodium, donne un bromure éthylénique E_{27} 71°-72°; n_D^{16} 1,606; d_4^{16} 1,531, de formule vraisemblable (II′), il a été impossible, après traitement de ce corps par la potasse alcoolique, d'isoler à l'état pur l'acétylénique correspondant (III′), dont il n'a été obtenu que des mélanges encore souillés d'un peu de monobromure, même par régénération du produit à partir de son dérivé cuivreux; dans ce cas, l'acétylénique est détruit, et l'on ne retrouve qu'un peu de dérivé bromé.

—R′ (S)

(I′) $R' = -CHBr-CH_2Br$
(II′) $R' = -CBr=CH_2$
(III′) $R' = -C\equiv CH$

Les spectres Raman des deux vinylthiofènes isomères présentent les fréquences éthyléniques principales : 2-vinylthiofène : 1621 cm^{-1}; 3-vinyltiofène : 1629 cm^{-1}.

Si la fréquence éthylénique est moins fortement abaissée pour l'isomère 3, elle montre pourtant une dépression qui s'accorde mal avec les propriétés chimiques de ce corps.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'Arthrodires Brachythoraci (Dinichthydæ) dans le Dévonien supérieur du Tafilalet (Maroc méridional).* Note de M. **Jean-Pierre Lehman**, présentée par M. Charles Jacob.

Une riche faune d'Arthrodires est présente dans le Dévonien supérieur calcaire du Tafilalet. L'étude anatomique de quelques pièces montre déjà que cette faune renferme des Dinichthydæ.

Des restes de Vertébrés fossiles avaient été découverts, en 1937, par MM. Clariond, Marçais et Termier dans la région d'Erfoud; mais, par suite

de la guerre, ces premiers éléments étaient restés non étudiés. En novembre 1950, le Service géologique du Maroc m'ayant chargé d'une mission au Tafilalet, j'ai pu y collecter un riche matériel d'Arthrodires.

Des fragments d'os isolés, que M. l'abbé Lavocat m'avait appportés avant ce voyage, étudiés en plaques minces, m'avaient montré déjà que l'on avait affaire à des Arthrodires.

On pouvait en effet distinguer sur les coupes de ces ossements :

1° une couche basale lamellaire mince;

2° une couche à canaux réguliers de sections ovales ou arrondies :

3° une couche réticulaire à vides larges de contours irréguliers.

La zone lamellaire superficielle n'était pas conservée.

Les lamelles osseuses sont disposées concentriquement par rapport aux canaux et aux vides. Je n'ai pas pu voir de cellules osseuses. Mais Heintz (1929) ([1]) a noté que celles-ci s'observent parfois difficilement. Cette structure histologique ([1]), ([2]) caractérise les Arthrodires (Euarthrodires et Antiarchés).

Sur le terrain, de nombreuses plaques d'Arthrodires bien conservées ont pu être trouvées; elles se rencontrent toujours dans le Dévonien supérieur calcaire (D_3 de la carte géologique provisoire des plateaux et chaînes du Sahro-Tafilelt et Maïder, par Clariond, Service géologique du Maroc, 1944), mais ce Dévonien supérieur calcaire du Tafilalet ne présente qu'en certains endroits des restes d'Arthrodires.

Les pièces proviennent principalement, aux environs d'Erfoud, de bandes de Dévonien supérieur orientées E.-W., le long des pentes Sud du Hamar Lahrdad d'une part, et d'autre part, au Nord de l'Ouidane Chebbi, à l'Est et à l'Ouest de l'Oued Chebbi. D'autres fossiles ont été trouvés aux environs de Taouz dans le Dévonien supérieur situé entre l'Erg Znigni et les vallées des Oueds Ziz et Refala. Les Arthrodires sont associés à des Invertébrés marins [Goniatites et Clyménies ([3]), Brachiopodes, Crinoïdes], la présence de Crinoïdes indiquant une faible profondeur.

Bien que le matériel récolté récemment n'ait pu encore être préparé, il permet déjà d'affirmer, parmi les Arthrodires récoltés, la présence de Dinichthydæ : les plaques crâniennes et thoraciques, en général lisses ou peu ornées, très massives (l'épaisseur dépasse parfois 3 cm), sont en effet très grandes; la longueur du toit crânien excède souvent 30 cm. Dans ce toit crânien, une longue plaque pinéale sépare complètement les deux plaques préorbitales; celles-ci ne viennent pas en contact médianement, ni en avant des plaques centrales, ni derrière la rostrale. La nuchale montre un procès

---

([1]) *Norges Svalbard-og Ishav-undersökelser*, n° 22, 1929, p. 27.

([2]) E. A. Stensiö, *On the Placodermi of the Upper Devonian of East Greenland. I. Phyllolepida and Arthrodires. Medd. om Grönland*, Vol. 97, 1934, n° 1, p. 22.

([3]) L. Clariond, *Association pour l'étude géologique Méditerranée occidentale*, Vol. 5, 1935, Barcelone.

médian postérieur développé. L'articulation crâniothoracique est forte et en même position que chez *Dinichthys intermedius* Newberry. Il y a une petite plaque post-marginale. Les procès préorbitaires et post-orbitaires sont nets. La plaque médiodorsale du thorax a même forme que chez *Dinichthys intermedius* Nwb.; elle présente une quille postérieure massive, courte, à extrémité arrondie. On n'a pas observé de fossés sensoriels sur cette plaque. Les antéroventralatérales rappellent aussi beaucoup celles de *Dinichthys*. Tous ces caractères ne se présentent que chez les Dinichthydæ ([4]), ([5]) ou du moins ne sont pas présents en même temps chez d'autres Brachythoraci ([6]), ([7]), ([8]), ([9]).

C'est la première fois qu'une faune importante de Placodermes est signalée en Afrique; les gisements du Tafilalet sont très riches; le matériel récolté demandera probablement de longs mois de préparation et d'étude.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des granites de l'Armorique méridionale.* Note de M. **André Demay**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Charles Barrois attribuait un âge carbonifère à « l'immense majorité » des granites armoricains. L'existence de quelques massifs anciens a été démontrée dans le Cotentin par Mme E. Jérémine, admise par Mlle Faure-Muret pour le granite de Lanvaux et envisagée avec doute, pour le granite de Mareuil-sur-le-Lay, en Vendée, par M. Gilbert Mathieu, qui a publié en 1944 un exposé général sur les granites armoricains ([1]).

Tandis que dans l'Armorique septentrionale, y compris la zone axiale, l'âge carbonifère des granites, en dehors de petits massifs d'âge ancien ou incertain, peut être démontré de manière directe, en Armorique méridionale, l'âge des formations au contact des granites reste souvent incertain et, même lorsqu'il est connu, n'est pas plus jeune que le Cambrien ou l'Ordovicien.

Les massifs les plus méridionaux que l'on puisse dater ainsi sont : le massif granulitique d'Allaire, qui métamorphise l'Ordovicien, comme l'avait noté déjà Ch. Barrois, et à l'Ouest, la granulite de Locronan, au Nord de Quimper, d'un alignement plus septentrional, qui a métamor-

---

([4]) A. Heintz, *Bashford Dean memorial Volume* (*Am. Mus. Nat., Hist.*, 1932, p. 211).

([5]) B. Dean, *N. Y. Acad. of Sci. Memoirs*, Vol. 2, 3e partie, 1901, p. 122.

([6]) W. Gross, *Geol. und Palaeont. Abhand.*, Vol. 19, fasc. 1, 1932, p. 55.

([7]) A. Heintz, *Norsk. Geol. Tidskrift*, 1938, p. 5.

([8]) E. A. Stensiö, *On the head of certain Arthrodires I. Kung. Vetenskapsakademiens Handlingar*, 3e série, vol. 13, n° 5, 1934, p. 30.

([9]) E. A. Stensiö, *On the head of certain Arthrodires II*, *id.*, 3e série, vol. 22, n° 1, 1945, p. 52.

([1]) *Rev. Sc.*, 1944, p. 15.

phisé et digéré des quartzites, parfois notés en Dévonien, mais dont l'attribution à l'Ordovicien inférieur me semble, d'après mes recherches récentes, bien plus probable.

Pour ces massifs et plus encore pour ceux situés plus au Sud, le seul argument en faveur d'un âge carbonifère reste donc leur liaison avec l'orogénèse hercynienne essentielle, liaison que Ch. Barrois évoquait déjà en 1930 et que j'ai examinée sur le terrain depuis 1946 de manière plus précise, en distinguant les granites syntectoniques au sens strict et les granites post-tectoniques.

Parmi ceux-ci je citerai en Vendée, *l'apophyse nettement post-tectonique du granite de Pouzauges*, que j'ai observée dans une carrière, au Sud de la gare de Cerizay et des dykes de granite post-tectonique, dans des couches verticales, au Sud de la granulite de Parthenay. Le granite de Pouzauges habituellement intact, mais parfois déformé, semble *syntectonique, mais avec une cristallisation finale et des apophyses tardives, post-tectoniques.*

De même dans le Morbihan, où les gneiss d'imprégnation granitique et les migmatites sont nettement syntectoniques, j'ai observé à l'Ile-aux-Moines, sur la côte sud, un petit massif de granite à biotite avec un peu de muscovite, de type intrusif (au sens A. Demay) et post-tectonique.

La granulite de Nantes, recoupée par la voie ferrée à l'ouest de la gare, est à peu près post-tectonique avec des dykes orientés par les schistes qu'elle a absorbés, dont le pendage est environ 70° vers le Nord. La granulite d'Allaire, avec ses variétés schisteuse et porphyroïde, l'est encore plus nettement, comme on peut le voir en particulier au Nord de Berric. Les dykes et filons-couches de la granulite du Croisic, à l'Ouest du Pouliguen, ont un caractère post-tectonique indiscutable. Au Sud de Muzillac, sur la Vilaine, les granulites sont post-tectoniques, dans une région où il existe des orthogneiss syntectoniques, un peu plus anciens. Dans le golfe du Morbihan où les granites et migmatites syntectoniques tiennent une grande place, les granulites de la côte d'Arradon et de l'Ile-aux-Moines, de même que le petit massif granitique déjà cité, sont nettement post-tectoniques, par exemple en face de Port-Blanc. La granulite non orientée de Port-Louis, au Sud de Lorient, est aussi post-tectonique.

Parmi les massifs syntectoniques, il faut distinguer ceux qui présentent un laminage caractéristique, accompagné d'une large recristallisation. J'ai observé ainsi en Vendée au Sud-Ouest de Chantonnay, dans l'anticlinal des Essarts, des orthogneiss granulitiques, laminés et recristallisés, tandis que, près de là, la granulite de Bournazeau semble post-tectonique, et bien plus à l'Ouest les orthogneiss ou gneiss d'injection granulitiques analogues de Pluvigner au nord d'Auray, plus à l'Ouest encore les orthogneiss granulitiques et granulites, en partie dans leur prolongement, que l'on peut suivre jusqu'à la baie d'Audierne, au sud de Pont-Croix, ceux plus méri-

dionaux de Pont-l'Abbé, tous nettement syntectoniques, mais dont l'évolution finale a abouti dans certaines zones à des faciès massifs post-tectoniques, comme l'a noté en termes différents M. P. R. Giot en 1948. Enfin, correspondant à des zones plus profondes, les orthogneiss granitiques à grands feldspaths laminés de la Roche-Bernard et les orthogneiss ou gneiss d'injection granitiques visibles au Sud de Quimperlé dans la forêt de Carnoët, par exemple au Sud-Ouest de Pors-Bihan, et au Nord sur la rive gauche de l'Isole.

D'autres massifs montrent, dans l'ensemble, des cristaux non déformés ou même non orientés, mais des plis de détail avec une absorption granitique syntectonique, aussi nette que celle que j'ai décrite dans mon Mémoire de 1942, pour le Massif Central, ou encore, dans leur bordure, des filonnets ou amas, en partie engagés dans le plissement, en partie postérieurs : migmatites et granite syntectoniques de la côte Nord de l'estuaire de la Loire, à l'Ouest du port de Saint-Nazaire, près du port de Donges, dans les rochers de la plage de Saint-Marc, migmatites de Vieux-Ruault, du Lageo et de beaucoup d'autres points de la côte du golfe du Morbihan, nettement syntectoniques, granite syntectonique profond de Brech, au nord de Vannes et d'Auray.

Près de Quimperlé, les deux types sont associés et l'on observe aussi de petits massifs ou dykes de granite, probablement post-tectoniques.

A l'ouest de Kerniec, sur la route de Kerlescouain, à 200 m de la route du Faouët, apparaissent sur une centaine de mètres, dans des paragneiss à biotite, des plis de détail, avec absorption syntectonique absolument caractéristique.

Comme les séries plissées, dans lesquelles ces granites ont été mis en place, ne présentent aucune discordance appréciable, les observations précédentes prouvent que *tous ces granites sont carbonifères, probablement dinantiens ou namuriens, les uns nettement syntectoniques, d'autres presque post-tectoniques, par leur faciès le plus commun et par certaines de leurs apophyses, d'autres enfin, mais presque uniquement parmi les granulites, franchement post-tectoniques.* Le granite de Lanvaux pose un problème particulier que j'examinerai ultérieurement.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge et la nature des minerais de fer de la région comprise entre Christian et le plateau des phosphates* (*Maroc central*). Note (*) de M. **William Van Leckwijck**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans cette région, la suite des terrains paléozoïques est la suivante : 1° schistes gris donnant un relief assez mou (Llanvirn ? Llandeilo inférieur ?);

(*) Séance du 4 juin 1951.

2° schistes gris clair, rubanés de vert et de violet, largement et abondamment micacés, enserrant des barres, formant reliefs, de schistes plus durs, bleu-vert, abondamment mais finement micacés, se débitant en baguettes et en dalles, et, rarement, un banc de grès, parfois quartzitique, de faible puissance (Llandeilo moyen); 3° schistes tendres de faciès Ouljet-bou-Khemis ([1]) occupant des fonds déprimés, et renfermant en abondance *Marrolithus ornatus* (Sternb.), ainsi que *Dalmania proeva*, *D.* sp., *Colpocoryphe Aragoi* Rou, *Calymene* sp., *Primitia* cf. *prunella* Barr., *Oxlosia* sp., *Ctenodonta* sp., *Modiolopsis draboviensis* Barr., *Leda bohemica* Barr., *Hyolithes* cf. *fortis* Barr., *Lingula* sp., *Spirorbis* ? sp., *Didymograptus* sp. (Llandeilo sup.); 4° quartzites en grosses barres, à *Brongniartia Brongniarti* (Salter), *B. bisculata* (Salter), *Strophomena* ? sp. (Caradoc); 5° un ensemble schisteux tendre, monotone, parfois à lentilles et nodules carbonatés, à Monograptidés (Gothlandien, où diverses zones du Llandovery, du Wenlock et du Ludlow ont été identifiées), puis, en discordance; 6° des quartzites à faune du Gedinnien inférieur ([2]).

Des minerais de fer oolithiques ont été observés au sein des sédiments des termes 2 et 6 ci-dessus. Dans les schistes 2 ils forment des lits lenticulaires (25 m à 0) mais qu'on peut suivre parfois sur plus de 2 km en affleurement. Ils sont activement exploités dans la mine des Aït-Ammar ([3]), et ont fait et font encore l'objet de travaux de recherche en divers endroits (8 km Ouest de Christian, Fil Rouge, Ouest de Sidi Abd en Nour, etc). Toujours subordonnés aux schistes à *M. ornatus* rangés dans le Llandeilo supérieur ([4]), ces sédiments ferrifères seraient de même âge (Llandeilo moyen) que les « grès à fer d'Alnif » et les minerais de fer oolithiques des J. Tachilla et Ouarzemine (Sud marocain) ([5]).

Les *minerais de fer oolithiques gedinniens* se distinguent des précédents par le fait qu'ils sont collés au toit immédiat d'un ou deux gros bancs de quartzite. Ils peuvent atteindre plusieurs mètres d'épaisseur et se poursuivre aussi sur plus de 2 km en affleurement. Ils font l'objet de travaux de recherche en divers points (Est du J. ed Delaa, Sud d'Aïn Jenndouba, etc.). En certains endroits, notamment au Nord de Sidi Rahmoun, on observe des minerais oolithiques des deux âges et la discordance entre les deux y a été bien observée par G. Colo et le signataire de cette Note.

Rappelons qu'il existe à Tiflet et à l'Oued Satour, environ 100 km au

---

([1]) H. Termier, *Notes et Mém. Serv. Mines Maroc*, n° 33, 1, 1936, p. 193.

([2]) W. van Leckwijck, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2117.

([3]) P. Despujols, *Notes et Mém. Serv. Mines Maroc*, n° 46, 1937, p. 111-113.

([4]) H. et G. Termier, *C. R. somm. S. G. F.*, 1947, p. 255.

([5]) G. Choubert, H. et G. Termier, *C. R. somm. S. G. F.*, 1947, p. 336.

Nord de la région étudiée ici, des minerais de fer oolithiques d'âge strunien, qui ont également fait l'objet de travaux de recherche.

Outre les minerais oolithiques, il y a, dans notre territoire, des *minerais de fer concrétionnés* d'âge quaternaire. Ceux-ci sont liés aux affleurements plats de schistes d'âge Llandeilo supérieur. H. Termier a déjà signalé la présence constante de conglomérats ferrugineux quaternaires là où les schistes de faciès Ouljet-bou-Khemis s'étalent en affleurement ([6]). Parfois ces « conglomérats » deviennent assez riches en fer pour être exploités. Ainsi à la mine de Sokhrat ed Djaja, on a la superposition suivante : conglomérat blanc, horizontal, à gros éléments d'origine crétacée ou paléozoïque (0 à 4 ou 5 m), hématite concrétionnée très riche et pure, horizontale (0,20 à 2 ou 3 m), schistes rouges du Llandeilo supérieur, redressés, avec fissures minéralisées en hématite. Nous supposons qu'il y a eu ici, à une époque climatique favorable, migration du fer *per ascensum* en provenance des schistes du Llandeilo supérieur, puis dépôt de fer à la surface du sol ou à faible profondeur donnant les encroûtements actuels, suivant un processus somme toute très analogue à celui qui a produit les nombreuses croûtes calcaires du Maroc. La grande plaine dans laquelle a été ouverte la mine d'ed Djaja est à l'altitude de 740 m; d'autres gisements ont été explorés à diverses altitudes plus élevées et sur des plateaux parfois assez exigus (Dayat el Hamra, Raoudat Oulad Mbarek, 830 m, etc.).

GÉOLOGIE. — *Le littoral de Faraman.* Note (*) de Mme **Lucien Razavet**, née **Christiane Duboul**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La plage de Faraman s'étire en une longue bande de sable étroite et plane, depuis l'ancien grau de Piémanson à l'Est, jusqu'au grau de la Dent à l'Ouest, tous deux entièrement atterris.

Dans cette région, le rivage est en recul rapide depuis de nombreuses années. Les effets érosifs se manifestent surtout au Sud du Phare de Faraman : en cet endroit, une faible incurvation de la côte, désignée sous le nom de « coupure à la mer », est particulièrement attaquée par les vagues lors des tempêtes de Sud-Est (vent portant) qui ont détruit toute la plage et viennent actuellement déferler sur une digue de protection qu'elles affouillent, produisant parfois d'importantes brèches dans l'édifice. L'engloutissement par les eaux de l'ancienne tour de Faraman construite en 1930 à une distance de 420 m à l'intérieur des terres dans la partie la plus méridionale de la courbure et l'éloignement progressif de ses ruines montre l'ampleur du phénomène.

([6]) *Op. cit.*, p. 198.

(*) Séance du 28 mai 1951.

Dans sa plus grande étendue, la plage est bordée au Nord par des tables saunantes. Ces salines ne sont séparées de la plage que par un étroit et frêle rideau, parfois discontinu, de dunes à ammophiles, cordon plus ou moins mouvant, peu élevé et en voie de disparition malgré des travaux de protection entrepris.

D'une façon générale, deux cordons littoraux longent la côte au large; ils demeurent toujours à une certaine distance de la terre, accompagnant un profil de pente peu accentué.

A l'Est de la courbure, par temps calme, la plage n'offre pas de marque manifeste d'érosion en dehors de l'existence, par endroits, de cusps à peu près permanents et peu profonds. Cette partie de la plage est bordée, vers l'intérieur, par un cordon de sable plus ou moins élevé, limitant une dépression qui retient de l'eau de mer, provenant d'infiltrations. A l'approche du grand Rhône, tout effet érosif cesse de se manifester en raison de l'importance des apports sédimentaires. A l'Ouest de la courbure, la plage possède un aspect un peu différent, du fait de la construction de travaux de défense (séries d'épis formés d'une double rangée de pieux, avec enrochement frontal). Établis en vue de protéger le littoral, ils réduisent l'effet destructeur de la mer.

Le recul général du littoral de Faraman dépend directement du manque d'apports sédimentaires dans cette région, provoqué par l'assèchement du grau de Passon (dans l'alignement sud de la localité de Salins de Giraud), et par le détournement du Vieux Rhône vers l'Est, le grau de la Dent atterri ne déversant presque plus de sédiments en mer.

Le mécanisme de l'érosion dans ces parages paraît se présenter de la façon suivante : par vent du Sud-Est, la mer envahit toute la basse plage, découvre localement des bancs d'argiles, restes de formations lagunaires aujourd'hui détruites par le recul du rivage, et vient battre le pied des dunes trop faiblement défendues par les travaux de protection; dunes et plages perdent ainsi d'énormes quantités de matériaux qui sont dispersés au large suivant un mécanisme classique sous l'influence des courants de fond compensateurs et peut-être sous l'influence des ripcurrents locaux. L'intense érosion de la côte dans ces conditions montre que les phénomènes d'érosion l'emportent beaucoup sur les apports par transfert littoral venant de l'Est et la réalité de ces phénomènes de dispersion vers le large est confirmée par le fait que la ceinture vaseuse en ce point s'écarte notablement de la côte [1].

Au contraire, les vents du secteur Nord, surtout le mistral, en abaissant le plan d'eau, provoquent un remblaiement de la zone littorale par le mécanisme inverse (contre-courant de fond vers la côte) qui aboutit, en défi-

---

[1] D. J. Doeglas, *C. R.* 18e *Intern. geol. Cong. Londres*, Pt. 8, 1948, p. 16-21.

nitive, à un faible engraissement de la plage, toutes choses égales d'ailleurs et compte tenu de l'apport par transfert littoral provoqué par l'obliquité des vagues et en provenance de l'Ouest.

Corrélativement, ce vent entraîne le sable de la grève et en chasse d'importantes fractions dans l'eau. Une partie de ce sable, retenue sur la basse plage par les obstacles, y forme des amoncellements plus ou moins élevés, dunes mouvantes, de vie éphémère, qui seront balayées par les vents de S-E.

L'évolution de la portion côtière, depuis le lieudit : « la courbure à la mer » jusqu'au grau de la Dent, est légèrement modifiée par la présence d'épis. Ceux-ci favorisent l'arrêt sur place des sédiments venus de l'Est et de l'Ouest par transfert littoral, et dont la masse reste réduite. Les dépôts s'effectuent au vent des épis, d'où un engraissement marqué sur leur face Ouest en temps de mistral. Par contre, les vents de secteur Sud, vents portants violents, provoquent un recul évident de la plage, au vent de l'épi, du fait de la dispersion au large, tandis que la côte située sous le vent de l'épi paraît souvent attaquée, mais moins activement. Compte tenu de l'action antagoniste des vents de N-W et S-E, la construction des épis ne fait que ralentir l'érosion de la côte sans l'arrêter complètement. Comme l'avait déjà signalé A. Rivière (²), il ne semble donc pas que l'on puisse espérer arrêter complètement l'érosion d'une côte par des épis transversaux lorsqu'elle résulte surtout de phénomènes de dispersion dans le profil, contrairement à ce qui se passe lorsque les actions érosives résultent essentiellement de phénomènes de transfert littoraux : on peut en prendre pour exemple les épis des Saintes-Maries de la Mer dont l'action, favorisée par l'importance des apports sédimentaires venant du grau de l'Orgon, sous l'influence du mistral, a arrêté l'érosion de la plage dès leur installation.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structure des noyaux du sac embryonnaire de* Linum usitatissimum *L.* Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Le sac embryonnaire de *Linum usitatissimum* L. contient, à maturité, deux synergides, une oosphère, un noyau secondaire, exceptionnellement trois antipodes. Le noyau des synergides et celui des antipodes, lorsque celles-ci sont présentes, ont une structure analogue à celle des noyaux somatiques. Celui de l'oosphère et le noyau secondaire, par contre, ont un aspect très particulier; en effet, ils sont achromatiques.

Peu de temps avant l'épanouissement de la fleur, le sac embryonnaire de Lin n'est pas encore différencié, tandis que, dans les étamines, on assiste aux deux divisions polliniques et que de nombreux grains de pollen sont déjà trinucléés. Ces derniers, plus ou moins sphériques, mesurent alors 40

(²) *Revue générale de l'hydraulique*, nº 48, 1948, p. 11-14.

à 45 μ de diamètre et possèdent deux petits noyaux sphériques (2,5 à 2,7 μ) contenant 14 à 15 chromocentres bien visibles uniformément répartis dans la cavité nucléaire et masquant son contenu. Ces deux noyaux ♂ sont placés de part et d'autre d'un noyau achromatique de forme arrondie (7 à 8 μ) qui occupe approximativement le centre du grain de pollen.

Au moment de l'anthèse, le sac embryonnaire est plus ou moins volumineux suivant les variétés et se présente, en coupe longitudinale, sous l'aspect d'une languette effilée dont l'extrémité se prolonge en un étroit et long canal. Nous l'avons étudié après coloration selon la technique de Feulgen; quelques coupes de contrôle ont été traitées à l'hématoxyline et au violet de gentiane.

Ce sac, presque totalement vide de cytoplasme, est entouré par une assise de cellules en voie de division dont les noyaux bien rangés, ovoïdes (4 × 5 μ) et uninucléolés sont relativement chromatiques. Au contact de cette assise, le sac est limité par une sorte de membrane apparente, colorable, qui s'affirme au cours de sa différenciation et s'estompe vers l'orifice micropylaire.

Au sommet, on note la présence de trois cellules seulement : deux synergides et l'oosphère, entourées chacune d'une membrane propre, et d'une masse cytoplasmique mal définie englobant le noyau secondaire. En coupe longitudinale les deux synergides accolées l'une à l'autre, en forme de poires allongées et très pointues à leur extrémité, apparaissent engagées dans le canal micropylaire. Elles contiennent, dans la partie basale, un noyau nettement ovoïde (7 × 4 μ). Une coupe transversale à ce niveau montre, sur un même plan, ces deux cellules arrondies, qu'entoure une fine membrane bien visible, avec, au centre de chacune, un noyau de section circulaire. La structure de ces noyaux se rapproche sensiblement de celle des noyaux somatiques. Cependant ils sont plus volumineux et moins chromatiques et sur un fond coloré se détachent 12 à 13 chromocentres périphériques tandis que le nucléole (3,1 μ) demeure incolore.

L'oosphère, cellule allongée, placée dans un plan perpendiculaire à celui des synergides, est entourée d'une membrane peu visible, souvent déchirée ou détériorée. Elle contient un noyau plus ou moins sphérique ou ovoïde (9 × 5,5 μ) limité par une membrane très apparente cette fois. Avant la fécondation, ce noyau est absolument achromatique. Parfois on y trouve deux à trois chromocentres petits et peu colorés plaqués contre la membrane. A un stade plus jeune, 11 à 12 chromocentres sont encore visibles; ils disparaissent au cours de la différenciation des noyaux du sac.

Néanmoins, ces noyaux ne sont pas parfaitement homogènes. Autour de l'unique nucléole sphérique (4 μ de diamètre), coloré en rose pâle, souvent creusé d'une vacuole excentrique, l'espace intranucléaire paraît entièrement occupé par une spumosité particulièrement visible au contraste de phase.

La future cellule-œuf est contiguë à une masse cytoplasmique difforme qui émet, en direction du micropyle et vers la région médiane du sac, des tractus cytoplasmiques plus ou moins effilés. Cette cellule ne semble pas limitée par une membrane propre. Elle renferme un volumineux noyau (18 × 13 μ), le noyau secondaire, plus ou moins arrondi, parfois légèrement déformé, entouré d'une membrane épaisse. Celui-ci contient un seul nucléole rigoureusement sphérique, coloré en rouge orangé ou en rose vif par la technique de Feulgen. Cette coloration est accentuée aux stades jeunes et varie suivant les modalités de l'hydrolyse. Très vive lorsque les coupes sont placées pendant 10 mn dans HCl/N à 62 °C, elle va en s'atténuant lorsqu'on les y laisse 12 à 15 mn. A 20 mn, elle est très faible, quoique encore visible. Il ne semble pas que cette teinte soit due à la présence de chromatine car ce nucléole se colore en rose vif sans hydrolyse préalable. Traité par le violet de gentiane, il apparaît en jaune et par l'hématoxyline, en noir. Quelle que soit la technique employée, on trouve toujours à l'intérieur une grande vacuole sphérique (3,5 μ) incolore. Le noyau est vide de toute substance chromatique colorable par la technique habituelle de Feulgen. Le nucléoplasme est irrégulièrement réparti et forme une zone plus dense dans la partie périphérique. On y distingue des sortes de trabécules et des filaments plus réfringents, ces derniers colorables par l'hématoxyline.

Habituellement, les trois antipodes dégénèrent très tôt. Cependant il arrive, très rarement, qu'elles persistent à l'autre extrémité du sac, isolées au milieu des tissus du nucelle. Leur noyau est alors semblable à celui des synergides, quoique légèrement plus volumineux et chromatique.

Des structures analogues ont été rencontrées chez d'autres plantes à noyaux euchromocentriques et chromocentriques (*Phaseolus vulgaris* L., *Cymbalaria muralis*, *Zea Mays* L., etc.).

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Pénétration de l'urée et interaction de la turgescence expérimentale des cellules stomatiques et épidermiques.* Note de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

En comparant les largeurs des stomates isolés et des stomates en place l'auteur a reconnu que dans les solutions d'urée modérément concentrées l'évaluation de la pénétration de cette substance dans les cellules stomatiques par la méthode volumétrique conduirait à des résultats erronés pour les plantes dont les cellules épidermiques ordinaires absorbent l'urée. L'accroissement de la largeur des stomates en place se trouve, en effet, contrarié par la turgescence croissante des cellules épidermiques.

En étudiant comparativement les stomates en place et les stomates isolés [1]

---

[1] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1507.

nous avons montré que le degré d'hydratation de l'épiderme est, chez certaines plantes, un facteur important du comportement des stomates.

Nous nous sommes demandé si cette action des cellules épidermiques gonflées d'eau ne pourrait pas constituer une cause d'erreur dans les recherches sur la perméabilité des cellules stomatiques par la méthode volumétrique.

On sait que l'évaluation de la pénétration de l'urée se fait généralement par la mesure de l'accroissement du volume ou de la surface visible de l'appareil stomatique dans les coupes tangentielles, à des intervalles déterminés de temps ([2]). La mesure précise de la largeur du stomate a naturellement dans cette méthode une importance primordiale. Or cette largeur pourrait dépendre de la pression qu'exerceraient éventuellement les cellules épidermiques ayant également absorbé l'urée; il en résulterait une évaluation du volume de l'appareil stomatique inférieur au volume réel qu'occuperaient les stomates s'ils étaient isolés.

Afin de nous rendre compte dans quelle mesure et avec quelles plantes ces objections seraient valables, une série de recherches a été effectuée sur les stomates isolés et en place; les résultats en sont résumés dans le tableau.

Variations de la largeur de l'appareil stomatique à partir du moment de l'immersion dans l'urée.

		Comportement de l'appareil stomatique après 1 h de séjour dans la solution d'urée.				Comportement de l'appareil stomatique après 5 mn de séjour dans l'eau après l'urée.			
	Concentration de la solution d'urée	Stomates *in situ.* — Variations du diamètre en		Stomates isolés. — Variations du diamètre en		Stomates *in situ.* — Variations du diamètre en		Stomates isolés. — Variations du diamètre en	
Plante.	(%).	μ.	%.	μ.	%.	μ.	%.	μ.	%.
Vicia Faba L...	10	+3	+ 9	+3	+ 9	−10	−32	+8	+22
Caltha palustris L........	5	−3	− 7	+1	+ 2	− 6	−14	+1	+ 2
Ranunculus Flammula L.	5	−6	−17	+5	+15	− 9	−24	+9	+24

([2]) Le calcul du volume des cellules stomatiques est rendu très difficile par suite de la forme spéciale des cellules stomatiques. Ursprung et Blum (*Jahrb. f. wiss. Bot.*, 1924, p. 63) ont proposé une méthode et une formule :

$$\text{vol} = L^3 \frac{c}{12p^3}\left[6p(L+p^2)^2 - 8p - 3(L-p^2)^2 \arcsin\frac{2p}{L+p^2}\right] \qquad \text{où} \qquad p = \frac{\text{larg.}}{\text{long.}},$$

dont ils font eux-mêmes la critique. Aussi, plus tard, ont-ils proposé une autre méthode plus accessible (*Handb. d. biolog. Arbeitsmethod. Abderhalden*, 1938, Abt. 1, Teil 4, Heft 7). L. Reuter (*Protoplasma*, Bd. 37, 1934, p. 538-555) utilise une méthode simplifiée qui a l'avantage d'être rapide et qui consiste essentiellement dans la mesure de la largeur et de la longueur du stomate considéré comme une ellipse, en admettant que la hauteur du stomate ne varie pas.

Chez *Vicia Faba* L. les cellules épidermiques ne sont guère perméables à l'urée et restent plasmolysées pendant toute la durée de l'expérience (1 h). De ce fait elles n'opposent aucune résistance à l'élargissement des stomates en place qui se comportent comme les stomates isolés.

Il n'en est pas de même pour *Caltha palustris* L. ou *Ranunculus Flammula* L. dont les cellules épidermiques sont perméables à l'urée. Chez ces plantes les cellules épidermiques se déplasmolysent plus ou moins rapidement et exercent une pression sur l'appareil stomatique, qui se traduit par des différences de largeur entre les stomates isolés et ceux en place. Ainsi, chez *Caltha palustris* L. le diamètre du stomate isolé (moyenne de 30 mesures) au bout d'une heure de séjour dans la solution d'urée augmente de 2 %, tandis que le diamètre des stomates *in situ* accuse une diminution de 7 %. Il en est de même chez *Ranunculus Flammula* L., où les stomates en place montrent une diminution de la largeur de 17 % tandis que la largeur des stomates isolés augmente de 24 %. Comme on le voit dans ces derniers cas, l'évaluation du volume ou de la surface visible de l'appareil stomatique en place par la mesure de la largeur de celui-ci conduirait à des résultats tout différents de ceux obtenus avec les stomates isolés. Des résultats analogues ont d'ailleurs été notés par nous avec d'autres espèces.

Notons que ces objections ne sont valables que pour des concentrations qui permettent une déplasmolyse des cellules épidermiques au cours de l'expérience. Les concentrations fortes d'urée retardent considérablement la déplasmolyse, d'une part à cause de la plasmolyse poussée, et d'autre part à cause de la toxicité de l'urée elle-même pour les cellules épidermiques, à fortes doses; les stomates en place se comportent alors comme les stomates isolés.

Un autre fait intéressant apparaît également dans ces mesures. En plaçant les coupes dans l'eau, à la sortie de l'urée, les stomates en place ayant absorbé l'urée, au lieu d'augmenter de volume et d'écarter les cellules voisines, sont au contraire eux-mêmes fortement comprimés par celles-ci, même dans le cas de *Vicia Faba* L. dont les cellules épidermiques n'absorbent guère l'urée, comme il a été dit plus haut. On peut en chercher l'explication dans une exosmose rapide de l'urée préalablement absorbée par les cellules stomatiques.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques constituants nouveaux d'une Éricacée africaine, l'*Agauria salicifolia *Hook f. ex Oliv.* Note de MM. **Antoine Sosa** et **Jean Dussy**, présentée par M. Marcel Delépine.

De l'écorce d'*Agauria salicifolia* on a isolé 8 substances cristallisées : agaurols A ($C_{38}H_{62}O_2$, B ($C_{23}H_{34}O$), C ($C_{36}H_{56}O_3$), D ($C_{31}H_{52}O$), α et β ($C_{21}H_{32}O$), agaurilol et acide agauriolique dont les deux derniers sont respectivement un alcool non saturé $C_{30}H_{45}O_2(OH)$ et un acide-alcool $C_{29}H_{46}(OH)COOH$ triterpéniques, l'acide agauriolique se trouvant chez la plante à l'état d'acétate.

Lorsqu'on traite les écorces d'*Agauria salicifolia* Hook fils ex-Oliver, par

l'alcool à 96° bouillant et que l'on concentre l'extrait alcoolique en ramenant son titre à environ 70° par addition d'eau, il se dépose un produit cireux (R_1) de composition complexe. Ce produit peut aussi être extrait plus rapidement et plus totalement par l'éther éthylique ou le benzène en épuisant le matériel sec au Soxhlet; dans ces cas l'extrait est repris par l'alcool à 85° bouillant. Les produits cireux précipitant par refroidissement sont séparés, puis des cristaux se forment lentement dans la solution abandonnée au frais. Ces derniers, constitués par des aiguilles, fondent vers 285° et le rendement est de 1 % (R_2).

En chromatographiant R_2 (17 fois) sur de l'alumine n°s 1-2 (Brockmann et Schodder) suivant le procédé du chromatogramme liquide [1], nous avons eu 261 fractions fondant entre 200° et 360° environ. Celles-ci ont été groupées de la façon suivante (avec indication des corps issus de chacune) :

I. F 316-318° (agaurilol, F 321°);

II. 310-312° (acide acétyl-agauriolique, F 315-316°);

III. 280-305° [microsublimation fractionnée sous vide (10 mm Hg) : 225-255° (agaurol α, F 196°); 270-290° (agaurol β, F 216°)];

IV. 205-272° (agaurol A, F 228°; agaurol B, F 247°; agaurol C, F 268°; agaurol D, F 286°).

La fraction III n'a pu être séparée utilement par chromatographie, alors que par microsublimation dans le vide elle l'a été en agaurols α et β, le dernier étant le plus difficilement sublimable.

La purification de ces huit substances est terminée par cristallisations répétées dans l'alcool plus ou moins hydraté.

Tous ces corps sont incolores, généralement cristallisés en belles aiguilles et présentent les réactions des composés triterpénoïdiques. Les deux premiers (agaurilol et acide acétyl-agauriolique) sont les constituants prédominants du complexe cireux R_2; néanmoins le rendement obtenu à l'état pur est seulement d'environ 1/10 de R_2. Quant aux agaurols, ils ont été isolés en une proportion infime d'environ 25 fois inférieure à la précédente, de l'ordre d'une dizaine de milligrammes de substance pure.

Des deux composants principaux, l'agaurilol est le moins fortement adsorbé par l'alumine; il est celui qui fond le plus haut (321°) mais il est le moins dextrogyre ($\alpha_D + 6°,9$). Sa molécule contient 1 (OH) alcoolique et n'est pas saturée; elle fixe deux atomes d'iode (dérivé iodé, F 215°). Les deux autres atomes d'oxygène de l'agaurilol ne paraissent pas faire partie des groupes carboxyle ni carbonyle.

L'agaurilol, $C_{30}H_{45}O_2(OH)$, est un alcool triterpénique isomère des taraxol, sanguisorbigénine, vanguérigénine et acide β-élémonique.

Quant au constituant le plus difficilement détachable de la colonne de O_3Al_2, il s'agit en l'ocurrenee d'un nouvel acide hydroxy monocarboxylique, égale-

---

(1) Solvant = C_6H_6. Éluants : C_6H_6, C_6H_6 + éther, C_6H_6 + CH_3OH, éther, etc.

ment triterpénique, l'acide agauriolique $C_{29}H_{46}(OH)COOH$ lequel, chose rarement signalée, se trouve chez *A. salicifolia* à l'état d'acétate [acide acétyl-agauriolique, $C_{29}H_{46}(OC_2H_3O)COOH$]. Ce dernier ne fixe pas d'iode dans sa molécule, mais se laisse estérifier à l'aide du diazométhane donnant l'acétyl-agauriolate de méthyle correspondant $C_{29}H_{46}(OC_2H_3O)COOCH_3$ (F 268°, $\alpha_D + 38°,3$).

Si le remplacement, chez l'acide agauriolique, d'un H du OH aloolique par un groupe acétyle provoque une exaltation dextrogyre sur le pouvoir rotatoire moléculaire (+ 146° → + 238°, acide acétyl-agauriolique), la substitution dans ce dernier de l'H du carboxyle par un méthyle ramène le $[M]_D$ vers la valeur de départ (+ 238° + 198°, acétyl-agauriolate de méthyle).

L'acide agauriolique est un isomère d'autres triterpènes naturels déjà connus : gratiolone, glédigénine, acides boswelliques α et β, et les acides α-élémolique, oléanolique, ursolique et morolique [2].

Quant aux agaurols A, B, C et D, disons seulement qu'ils sont adsorbés par O_3Al_2 n° 1 avec une force croissante dans l'ordre $C < A < B < D$, et que si A, B et C peuvent être entraînés par C_6H_6, par contre l'agaurol D ne l'est que par C_6H_6 + éther. Ces substances (comme également les agaurols α et β) ne fixent pas d'iode dans leurs molécules, mais donnent toutes des acétates.

	F.	$[\alpha]_D$.	*Acétates.*	F.	$[\alpha]_D$.
Agaurilol ($C_{30}H_{46}O_3$).........	321°	+6°,9	$C_{32}H_{48}O_4$	285°	
Acide agauriolique ($C_{30}H_{48}O_3$).	309°	+32°	$C_{32}H_{50}O_4$.....	315°	+47°,7
Agaurol A ($C_{38}H_{62}O_2$)..........	228°		....	246° [3]	
» B ($C_{23}H_{34}O$)...........	247° [3]		....	246° [3]	
» C ($C_{36}H_{56}O_3$)..........	268°		....	241°	
» D ($C_{31(32)}H_{52(54)}O$)......	286°		$C_{33(34)}H_{54(56)}O_3$.	310°-311°	
» α (C = 81,15 %, H = 11,15 %)......	196°		....	230°	
» β ($C_{21}H_{32}O$)...........	216°		....	249°-250°	

(points de fusion déterminés au bloc; $[\alpha]_D$ dans le chloroforme).

Ces composés offrent parfois dans les réactions de Salkowski, Liebermann et Noller des nuances de coloration différentielles dont nous parlerons dans un prochain Mémoire.

---

(2) Les constantes optiques de l'acide morolique (tout récemment isolé du saponoside de *Mora excelsa* Benth; *Cf.* Barton et Brooks, 1950) et de quelques-uns de ses dérivés ressemblent à celles de notre acide agauriolique. Néanmoins ne disposant pas d'échantillon de l'acide morolique nous ne pouvons nous prononcer actuellement sur l'identité possible avec l'acide agauriolique.

(3) Ces composés ne sont pas identiques malgré l'analogie de leurs points de fusion.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Une grave affection nouvelle de la forêt française : la maladie de l'encre du Chêne*. Note de M[me] **Mireille Moreau** et M. **Claude Moreau**, présentée par M. Roger Heim.

Nous étudions depuis bientôt deux ans une maladie chancreuse du Chêne rouge qui occasionne des pertes inquiétantes dans le Sud-Ouest de la France. Nous avons exposé l'an dernier les résultats de nos premières investigations [1]. Nous pensions qu'un *Nectria* et un *Phoma*, obtenus dans tous nos isolements à partir de l'écorce du Chêne malade, pouvaient être en cause; toutefois, un sérieux doute subsistait du fait que nous n'avions isolé aucun agent pathogène à partir du cambium et du bois : c'est pourtant dans ces éléments profonds que vivent, en général, les authentiques parasites. Des essais d'infections de jeunes *Quercus borealis* ne nous donnèrent aucun résultat positif.

L'origine de l'affection demeurait donc inconnue quand nous avons reçu, au printemps dernier, un tronc de Chêne recueilli dans la forêt de Sare (Basses-Pyrénées). Il était, à son arrivée, couvert de périthèces de *Nectria* et nos multiples essais d'isolement donnèrent les mêmes résultats que l'année précédente. Seul, un ensemencement de cambium nous fournit un mycélium stérile très vésiculeux et à croissance intramatricielle.

Un voyage récent en Pays basque nous a permis de mesurer l'étendue des méfaits de cette maladie. Nous avons visité les plantations attaquées de la rive droite de la Bidassoa et, d'autre part, les foyers d'infection de Mixe, de Sare, d'Ainhoa et de Saint-Pée-sur-Nivelle; dans ces dernières localités, M. M. Barriéty, Inspecteur des Eaux et Forêts, qui nous a accompagnés, nous a montré qu'actuellement non seulement les Chênes rouges étaient atteints, mais aussi *Quercus pedunculata* et *Q. Tozza*. Sur ces divers chênes, nous avons récolté de nombreux périthèces de *Nectria*.

L'hypothèse d'un chancre à *Nectria* semblait se confirmer lorsque, de retour au laboratoire, nous observâmes trois espèces différentes de ce genre : l'une proche de *Nectria Rubi* Osterw., l'autre de *N. flavo-viridis* (Fuck.) Wr., et la troisième voisine de *Nectria galligena* Bres. Il devenait alors difficile d'admettre le rôle pathogène primaire du *Nectria* et la question du rôle éventuel du Siphomycète stérile isolé précédemment du Chêne se posait.

L'étude d'une affection des Agrumes due à un *Phytophthora* nous valut de rapprocher notre mycélium stérile de celui d'un représentant de ce genre. L'examen des symptômes externes de la maladie (exsudation de gomme noire, ressemblant à de l'encre, dans des lésions chancreuses verti-

---

[1] *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 36, 1950, p. 255-256.

cales) compléta l'analogie avec une affection à *Phytophthora*. Après de nombreux essais infructueux, nous sommes parvenus à obtenir des fructifications du Champignon que nous avions isolé : un fragment de culture jeune sur *Maltea Moser* gélosé disposé dans l'eau de pluie courante a permis l'apparition des sporanges. Par les caractères du mycélium très riche en vésicules, par les chlamydospores, les sporanges dont la croissance est du type *Blepharospora*, ce champignon se rattache à *Phytophthora cinnamomi* Rands.

Or il est maintenant établi que la maladie dite « encre du Châtaignier » est essentiellement due à deux *Phytophthora* : l'un, *P. cinnamomi* Rands, est assez répandu et polyphage; l'autre, *P. cambivora* (Petri) Buism., qui avait jadis été accusé d'être le seul responsable de la maladie, est assez rare et propre seulement à certains Châtaigniers. Des confusions ont souvent été faites entre ces deux espèces et une grande partie des travaux sur *P. cambivora* se rapporte, en réalité, à *P. cinnamomi*.

Une curieuse conclusion s'imposait à nous : l'agent de l'encre du Chêne est le même que celui de l'encre du Châtaignier, maladie apparue en France en 1860, qui avait, dès 1882, ravagé les châtaigneraies du Pays basque et s'était ensuite étendue à tout le Sud-Ouest. Les foyers d'infection du Chêne correspondent donc aux premiers foyers de l'encre du Châtaignier. Ainsi, l'affection actuelle sur diverses essences de Chênes qui sévit dans le Sud-Ouest est causée par un agent pathogène grave qui s'est adapté à ces hôtes nouveaux. Des recherches bibliographiques permettent de savoir que *P. cinnamomi* est capable de s'attaquer à des essences diverses parmi lesquelles le Châtaignier, le Chêne-liège et les jeunes *Pinus resinosa* sont les plus importantes du point de vue économique. Ainsi en est-il en Amérique du Nord et aussi au Portugal. Sa découverte sur les Chênes rouge, pédonculé et tauzin permet de craindre que, durant les années chaudes et humides, ce redoutable parasite à extension épidémique n'accroisse ses méfaits dans nos forêts françaises.

CHIMIE AGRICOLE. — *Fixation de l'azote nitrique par les microorganismes décomposant les pailles de céréales dans le sol.* Note de M. **Pierre Boischot** et Mlle **Ginette Sylvestre**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié la fixation de l'azote ammoniacal par les microorganismes décomposant la paille de céréales dans le sol. Nous préciserons maintenant comment se comporte, dans les mêmes conditions, l'azote nitrique.

A. Nitrification de l'azote ammoniacal en présence de paille. — *Mode opératoire.* — La terre additionnée ou non de paille est arrosé avec 20 cm³ d'une solution

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 436-438.

azotée (lorsqu'on fait varier les quantités de terre on maintient l'humidité à 20 %) et mise à l'étuve à 28° pendant des temps variables.

L'azote nitrique et ammoniacal est ensuite extrait par 500 cm³ d'une solution normale de $CaCl_2, 6H_2O$ pour 100 g de terre expérimentée.

1. *Influence de la quantité de terre* (terre + 2 g de paille + 100 g de N ammoniacal, 10 jours d'étuve) :

Terre (g)	100.	200.	300.	400.	500.
N nitrique extrait (mg)	2,8	6,6	12,2	16,4	22,7
N ammoniacal extrait (mg)	61,2	51,8	46,5	41,3	35,7

Plus la masse de terre est grande, plus la formation de nitrate est importante.

2. *Influence des quantités de paille* (100 g de terre + paille + 100 mg N ammoniacal, 10 jours d'étuve) :

Paille (g)	0,5	1	2	4	6
N nitrique extrait (mg)	5,9	3,2	2,3	1,6	1,5

La quantité d'azote nitrique diminue avec la quantité de paille mise en expérience.

3. *Influence des quantités d'azote* (100 g de terre + 2 g de paille + N ammoniacal, 10 jours d'étuve) :

Azote (mg)	25	50	75	100	150	200
N nitrique extrait (mg)	2,7	2,5	2	1,3	0,3	0,2

Plus la quantité d'azote est faible, plus on retrouve de nitrate dans l'extrait.

B. Fixation de l'azote nitrifié. — Une partie de l'azote ammoniacal nitrifié a été utilisée par les microorganismes au même titre que l'N ammoniacal, comme le prouve l'expérience suivante (100 g de terre, 100 mg N ammoniacal avec ou sans 2 g de paille, temps variable).

Nombre de jours d'étuve		1.	2.	4.	8.	10.	15.
N nitrique extrait.	1. Sans paille	0,7	1,5	1,7	5,6	9,1	16,4
	2. Avec paille	0,7	0,3	0,1	1,7	2,8	2,8
N nitrique absorbé par les microorganismes		0	1,2	1,6	3,9	6,3	13,6
N ammoniacal absorbé pendant le même temps		2,4	4,2	12,5	21,3	24,1	27,3

On constate que la quantité d'azote nitrique absorbée est toujours nettement inférieure à celle de l'azote ammoniacal. Ceci se trouve d'ailleurs à nouveau vérifié par l'expérience suivante.

C. Fixation de l'azote apporté sous forme d'engrais (100 g de terre, quantité de paille variable, 100 mg N ammoniacal ou nitrique, 10 jours d'étuve) :

	Paille	0,5.	1.	2.	4.	6.
(I)	N ammoniacal fixé (total)	10,2	15,5	25,3	39,3	51,2
	N ammoniacal fixé (% de paille)	2,0	1,5	1,2	1,0	0,8
(II)	N nitrique fixé (total)	2,0	3,7	10,0	22,6	29,0
	N nitrique fixé (% de paille)	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5

On voit que si la quantité d'azote ammoniacal fixé pour 100 de paille diminue lorsque le poids de celle-ci augmente, il n'en est pas de même avec l'azote nitrique, qui est absorbé dans la proportion de 0,5 de N pour 100 de paille, aux erreurs d'expérience près, quelle que soit la quantité de paille mise en expérience.

La présence d'azote ammoniacal diminue l'utilisation de l'azote nitrique, puisque nous déduisons des deux tableaux précédents (pour 100 g de paille, 100 mg d'azote, 2 g de paille, 10 jours d'étuve à 28°) :

N nitrique fixé en l'absence d'N ammoniacal	10 mg
N nitrique fixé en présence d'N ammoniacal	6,3

Conclusions. — 1° L'azote nitrique peut, au même titre que l'azote ammoniacal, être absorbé par les microorganismes attaquant la paille; mais cette forme est moins bien utilisée que l'azote ammoniacal.

2° La quantité de nitrate formé est d'autant plus grande que les rapports terre/azote et terre/paille sont plus élevés. Dans la pratique, ces rapports étant très grands, une grande partie de l'azote absorbé par les microorganismes doit l'être à l'état nitrique.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la libération d'hormone corticotrope déterminée par la monosemicarbazone d'adrénochrome chez le Rat.* Note de MM. **Manfred Gabe** et **Jean-Louis Parrot**, présentée par M. Léon Binet.

Le chlorhydrate de semicarbazide, administré en solution neutre, détermine, chez le Rat, des modifications sanguines semblables à celles qui suivent l'injection de monosemicarbazone d'adrénochrome. L'activité de cette dernière combinaison doit être attribuée au reste semicarbazide qu'elle contient, car l'adrénochrome ne détermine pas ces modifications sanguines.

On sait, depuis les recherches de Long et collaborateurs (1), (2) que l'injection d'adrénaline détermine, chez le Rat, une hypersécrétion de 17- et 11-oxy-stéroïdes, qui se traduit, en particulier, par la diminution du nombre des granulocytes éosinophiles du sang circulant. Nos recherches

(1) C. N. H. Long et E. G. Fry, *Proc. Soc. exp. Biol. N. Y.*, 59, 1945, p. 67.
(2) C. N. H. Long, *Bull. N. Y. Acad. Med.*, 23, 1947, p. 260.

sur le rôle physiologique de l'adrénochrome nous ont amenés à examiner si une semblable action pouvait être exercée par ce produit d'oxydation biologique de l'adrénaline. Des expériences, poursuivies chez le Cobaye et chez le Rat, demeurées inédites, nous ont montré, dès 1948, que l'administration d'adrénochrome pur cristallisé ne déterminait pas d'éosinopénie; la recherche de modifications hypophysaires ou cortico-surrénales chez ces animaux est toujours restée négative. Cependant, des études cliniques, dues à M. Perrault, J. Vignalou et collaborateurs, ont montré que l'injection de monosemicarbazone d'adrénochrome était suivie d'une éosinopénie indiscutable (3); A. Gross et P. Plane signalent d'ailleurs (4) que ce produit détermine, chez le Chien, une lymphopénie comparable à celle qui suit l'injection d'adrénaline. Il nous a donc paru opportun de comparer les effets exercés par l'adrénochrome, par la monosemicarbazone d'adrénochrome et par le chlorhydrate de semicarbazide.

L'expérimentation a porté sur trois lots de quatre rats ♂ de race Wistar, pesant en moyenne 120 g; la stabilité de l'hémogramme a été vérifiée par des examens de sang répétés pendant 4 jours avant les injections. Les produits ont été administrés par la voie intrapéritonéale, à doses équimoléculaires [0,20 mg par 100 g de poids vif pour l'adrénochrome (5), 0,28 mg par 100 g pour la monosemicarbazone d'adrénochrome, 0,11 mg par 100 g pour le chlorhydrate de semicarbazide, la solution de ce dernier composé ayant été neutralisée par la soude avant l'injection].

Dans ces conditions expérimentales, l'hémogramme des animaux ayant reçu des injections d'adrénochrome ne présente aucune modification significative et reste comparable à celui des témoins. La monosemicarbazone d'adrénochrome et le chlorhydrate de semicarbazide déterminent, au contraire, des changements indiscutables de l'équilibre leucocytaire. La diminution du nombre des éosinophiles est nette 2 h après l'injection; c'est 4 h après l'administration des deux produits que l'on observe les taux les plus bas (350 à 400 éosinophiles par millimètre cube avant l'injection, 150 à la 4e heure). Le nombre des lymphocytes baisse parallèlement à celui des éosinophiles; le pourcentage des granulocytes neutrophiles est supérieur au chiffre de départ.

Le retour de la formule sanguine à la normale est complet au bout de 24 h.

L'examen histologique du cortex surrénal ne montre, à aucun moment, de modifications dans la répartition des lipides chez les animaux ayant

---

(3) M. Perrault, J. Vignalou, G. Poinsard et A. Brieu, *Sem. Hôp. Paris*, n° 16, 1950, p. 705.

(4) A. Gross et P. Plane, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 18 janvier 1951 à Alger).

(5) Fourni par M. A. Beauvillain.

reçu l'adrénochrome. Les colorations par le bleu BZL et par le noir Soudane B montrent, au contraire, chez les rats ayant reçu les deux autres produits, une diminution nette des lipides figurés. Cette diminution est nette 24 h après l'injection; elle persiste à la 48ᵉ heure et s'estompe à la 72ᵉ.

Le lobe antérieur de l'hypophyse ne présente, chez les rats ayant reçu l'adrénochrome, aucune anomalie; la numération des cellules acidophiles donne des résultats comparables chez ces animaux et chez un rat ♂ de même race et de même poids. La monosemicarbazone d'adrénochrome et le chlorhydrate de semicarbazide déterminent une diminution du pourcentage des cellules acidophiles, qui est très nette à la 24ᵉ heure et qui a disparu à la 72ᵉ.

En somme, l'administration de monosemicarbazone d'adrénochrome ou de chlorhydrate de semicarbazide déterminent, chez le Rat, une éosinopénie avec lymphopénie, une diminution du pourcentage des cellules acidophiles de l'hypophyse et un appauvrissement du cortex surrénal en lipides. Aucun de ces effets ne se produit après administration d'adrénochrome pur cristallisé. Il paraît donc légitime de conclure que les effets de la monosemicarbazone d'adrénochrome doivent être attribués non au reste adrénochrome, mais au groupement semicarbazone de cette combinaison, laquelle subit probablement d'ailleurs une hydrolyse *in vivo*.

PHYSIOLOGIE RADIOLOGIQUE. — *De l'enregistrement des mouvements de la langue pendant la parole par la ciné-densigraphie.* Note (*) de M. **Maurice Marchal**, présentée par M. René Leriche.

En vue d'étudier le mécanisme de la parole, de nombreux chercheurs ont essayé, soit l'enregistrement phonétique, soit l'enregistrement laryngoscopique, pendant l'articulation, ou, dernière venue, l'exploration des organes phonateurs par la radiologie. On a employé successivement la radiographie simple, la radioscopie et la cinématographie radiologique. On a pu ainsi étudier l'articulation *séparée* des voyelles et des consonnes, mais toutes ces méthodes ne donnent, néanmoins, pas d'enregistrement *continu* des mouvements de la langue, qui, seul, permet de suivre la qualité et le progrès de l'articulation de mots ou même de phrases entières.

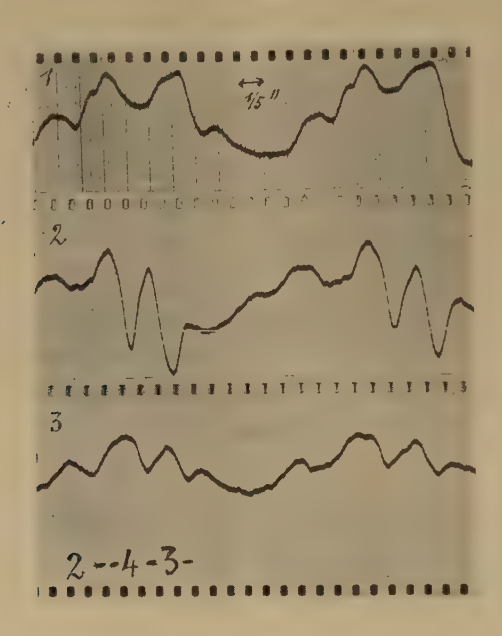
Aussi, avons-nous pensé appliquer notre méthode de ciné-densigraphie à l'étude de la parole.

La « ciné-densigraphie » est l'enregistrement des variations lumineuses de l'écran radioscopique, grâce à un groupe de cellules photoélectriques accouplées à des amplificateurs oscillographiques. Nous avons appelé cette

(*) Séance du 28 mai 1951.

méthode « ciné-densigraphie », car elle enregistre la cinétique et les variations de densité des organes pulsatiles internes (¹).

Jusqu'à présent, nous avons déjà obtenu, par ce procédé (²), l'enregistrement des différentes parties du cœur et des gros vaisseaux, puis l'enregistrement du pouls du parenchyme pulmonaire, et enfin, l'enregistrement des contractions de l'estomac et des intestins, et ceci, sans aucune liaison matérielle entre les organes et les appareils enregistreurs, la transmission de la pulsation ne se faisant que par les rayons X.



Dans le cas de l'enregistrement des mouvements de la langue, la technique est la suivante : le sujet est placé derrière l'écran radioscopique, sa tête est en position *de profil* et située entre l'ampoule à rayons X et l'écran. Devant l'écran sont placées des cellules photoélectriques spéciales centrées grâce à une fente, sur la région de la langue dont on veut obtenir l'enregistrement. On peut enregistrer simultanément plusieurs points de la langue, par exemple sa base et sa pointe, il suffit d'avoir plusieurs cellules branchées simultanément. Du fait du mouvement de la langue, dû à l'articulation des mots, le flux de rayons X est modulé et les amplificateurs oscillographiques enregistrent, sur un film chronographique, les densigrammes corres-

---

(¹) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 973 et 1314.

(²) *Congrès cardiol. Royat.*, 1946; *Congrès de radiol.*, Paris, 1947; *Congrès interaméric. de Chicago*, juin 1948; *Soc. de Cardiologie*, 1946, 1947, 1948; *Soc. médicale Hôpitaux*, mai 1947; *Arch. de Cardiologie*, septembre 1947; *Congrès intern. de Genève*, juillet 1948; *Congrès mondial de Cardiologie*, Paris, 1950; *Journées de Radiol.* (Hôpital Necker 1950, Hôpital Saint-Antoine 1951).

pondants. Ce film se déroule à la vitesse de 2,5 cm à la seconde et est gradué au fur et à mesure de son développement en 1/10 et 1/25 de seconde.

Dans nos enregistrements, nous avons demandé à plusieurs sujets de prononcer le même mot, par exemple le nombre 243, et nous avons enregistré successivement l'articulation à voix haute et l'articulation à voix chuchotée, à peine audible. La cellule étant centrée sur la base de la langue, on remarque suivant le sujet, soit trois ondulations principales, soit quatre. Le premier tracé (n° 1) correspond à l'articulation de « 243 » par une jeune fille de 19 ans; le deuxième tracé représente l'articulation du même nombre par un homme de 40 ans (n° 2). On voit que dans ce dernier cas le densigramme montre une onde nettement plus ample et plus profonde que dans le premier cas. Puis, en demandant à ce sujet de 40 ans de prononcer à voix chuchotée, on a une analogie de mouvements avec l'articulation à voix haute par le jeune sujet (tracé n° 3). On constate que ces ciné-densigrammes représentent le mouvement d'un point précis de l'organe d'articulation choisi à volonté et que, par conséquent, ils peuvent être très utiles dans l'étude théorique et pratique de la rééducation de la voix parlée, et dans la correction de ses défauts.

Il est évident que la même méthode de ciné-densigraphie peut être utilisée pour enregistrer, non seulement les mouvements des différents points de la langue, mais aussi les mouvements du voile du palais, de l'épiglotte, des bandes ventriculaires et surtout des cordes vocales. Il suffit, dans ce dernier cas, de placer le sujet en position *de face* de sorte que les rayons X traversent le larynx dans le sens postéro-antérieur. On place alors devant les cordes vocales qui sont invisibles en radioscopie, une cellule photoélectrique reliée à des amplificateurs spéciaux laissant passer des fréquences élevées, jusqu'à 10 000 p : s par exemple, et l'on peut obtenir ainsi l'enregistrement simultané des cordes vocales et des mouvements des autres organes phonateurs.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'hétéromorphose polaire chez l'Annélide Sabellide* Myxicola æsthetica (*Clap.*). Note de M. **Marcel Abeloos**, présentée par M. Maurice Caullery.

Myxicola æsthetica (Clap.), dont Caullery et Mesnil [1] ont signalé la reproduction par scissiparité, possède de remarquables facultés de régénération qui ont été étudiées par Okada [2]. Cet auteur a obtenu, par section de la chaîne nerveuse, l'induction de têtes supplémentaires dans la région

(1) *Comptes rendus*, **171**, 1920, p. 683.
(2) *Bull. Biol. France-Belgique*, 68, 1934.

postérieure du corps. Mais l'hétéromorphose polaire n'a pas été signalée jusqu'à présent dans cette espèce.

1° Des fragments *courts*, comprenant de un à quatre et même cinq segments, limités par deux sections transversales ou légèrement obliques prélevés dans la région *antérieure* du corps (jusqu'au 25e sétigère environ), régénèrent régulièrement une tête à chaque extrémité. Dans la moitié postérieure du corps, des fragments de même longueur fournissent au contraire des régénérations polaires normales. Il s'agit bien d'une véritable hétéromorphose polaire, c'est-à-dire d'une entorse à la règle de conservation de la polarité dans les fragments, et non d'une « pseudo-hétéromorphose » (3) due à la spécialisation d'un « territoire de régénération » antérieur. En effet, dans toutes les régions du corps, les fragments longs sont le siège de régénérations antérieures et postérieures normales. Les tissus qui fournissent des têtes hétéromorphiques inverses dans les fragments courts possèdent donc bien la double *compétence* céphalique et caudale.

2° La régénération des têtes antérieures normales s'effectue à peu près simultanément dans tous les fragments, quelle que soit leur longueur et quelle que soit la région du corps dont ils proviennent. Par contre, les têtes hétéromorphiques inverses se différencient toujours tardivement. Ce retard de la tête hétéromorphique sur la tête directe du même fragment rend difficilement acceptable l'interprétation de l'hétéromorphose polaire donnée par C. M. Child, selon laquelle les tissus de la section antérieure ne pourraient établir leur « dominance » sur ceux de la section postérieure.

En fait, la section postérieure d'un fragment régénère une tête ou une queue suivant que la longueur du fragment est inférieure ou supérieure à une certaine valeur limite. La valeur de ce *seuil* varie selon les régions du corps : elle est plus élevée antérieurement et s'abaisse vers l'extrémité postérieure constituée par des tissus plus jeunes.

3° L'influence de la *jeunesse des tissus* sur la production de l'hétéromorphose est d'ailleurs mise en évidence par l'observation suivante Le corps d'un individu provenant d'une scissiparité récente comprend deux régions nettement délimitées : la partie antérieure est fortement pigmentée, la partie postérieure régénérée incolore. Débitée en fragments courts, la région antérieure ne fournit que des hétéromorphoses, tandis que la région postérieure ne donne que des régénérations polaires. Un tronçon court chevauchant sur les deux régions régénère une queue à partir de la section postérieure intéressant les tissus jeunes.

4° J'ai répété sur *Myxicola* l'expérience réalisée déjà sur une Planaire (4)

---

(3) Abeloos, *La Régénération*, Paris, Gauthier-Villars, 1932.

(4) Abeloos, *Bull. Biol. France-Belgique*, 64, 1930, p. 1.

et par Brien (5) sur la régénération d'un thorax hétéromorphique par des fragments œsophagiens de l'Ascidie *Clavelina*. Un ver étant sectionné transversalement dans la région antérieure, on pratique, 3 jours après, une nouvelle section, deux à quatre segments devant la première. Le fragment court ainsi détaché, limité par deux sections *non simultanées*, ne donne pas d'hétéromorphose, mais une régénération polaire. Les relations des tissus du fragment avec la partie antérieure du ver durant les trois premiers jours ont modifié la destinée du régénérat postérieur.

Ainsi, la destinée d'un régénérat postérieur est déjà irrévocablement *déterminée* 3 jours après l'amputation. Les phénomènes qui décident de la régénération d'une tête ou d'une queue sont donc antérieurs à la constitution d'un blastème; ils concernent l'activation et la migration des éléments néoblastiques, phénomènes vraisemblablement dirigés, d'après les expériences d'Okada, par la chaîne nerveuse sectionnée.

5° Une section antérieure régénérant toujours une tête, quelle que soit la longueur du fragment, il faut admettre que les conditions de détermination ne sont pas les mêmes pour les régénérats antérieur et postérieur. L'influence activatrice de la chaîne nerveuse serait-elle polarisée ? Les expériences de L. P. Sayles (6) sur le Maldanide *Clymenella torquata* autorisent une telle hypothèse : des implantats de fragments de chaîne nerveuse induisent le développement d'organes (têtes ou queues) dont la nature dépend à la fois du lieu d'implantation (compétence des tissus), de l'origine et de l'*orientation* de l'implantat.

Quant à la détermination des régénérats postérieurs chez *Myxicola*, il est possible qu'un régénérat de queue exige une mobilisation de néoblastes dans un nombre plus grand de segments qu'un régénérat de tête. Les tissus jeunes bénéficieraient de leur richesse en néoblastes.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Spécificité de constitution des lipides libres et des lipides liés aux structures cellulaires du foie de rat.* Note (*) de MM. **Jean Chauveau**, **Guy Clément**, Mmes **Jacqueline Clément** et **Éliane Le Breton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant isolé à partir des foies normaux de rat les structures cellulaires, quantitativement et à l'état pur, par la méthode de J. Chauveau et G. Clément (1), nous avons étudié la répartition des divers lipides sur ces structures et établi la constitution de certains d'entre eux en fonction de leur localisation. Réservant pour un Mémoire les bilans complets ainsi

(5) *Acad. Roy. Belgique, Bull. Cl. Sciences*, 18, 1932, p. 975.

(6) *Biol. Bull. Wood's Hole*, 82, 1942, p. 154.

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2144.

obtenus, et les teneurs rapportées à l'azote total des diverses structures et fractions, nous exposerons ceux de nos résultats qui nous semblent particulièrement intéressants. Ils prendront toute leur signification lors de la comparaison, que nous publierons ici même prochainement, entre foies normaux et pathologiques (foies gras, foies cirrhotiques et hépatomes). C'est d'ailleurs en vue de mettre en évidence les troubles du métabolisme des lipides qui caractérisent l'apparition des processus de cancérisation dans le cas des hépatomes expérimentaux du Rat, que ces recherches ont été entreprises. Les chiffres que nous donnons ci-dessous sont des moyennes obtenues sur quatre séries d'expériences portant chacune sur 60 g de foie; les rats ont été soumis à un jeûne préalable de 24 h.

1° *Lipides libres du cytoplasme.* — La méthode utilisée ([1]) permet d'obtenir la totalité des lipides non liés aux protéines et nucléoprotéines. Ils font 20 % des lipides totaux, d'où l'importance des erreurs faites par l'emploi des méthodes de fractionnement cellulaire où, au lieu d'être séparés ils viennent souiller inégalement et irrégulièrement les diverses structures. La constitution de ces lipides libres est la suivante : 91 % des acides gras totaux appartiennent aux graisses neutres (indice d'iode = 70), 7 % aux phosphatides (indice d'iode = 115) et 1,5 % aux esters du cholesterol. Fait remarquable *les esters du cholesterol de cette fraction représentent 70 % de ceux du foie total.*

2° *Mitochondries.* — Les lipides de cette structure, surtout les phosphatides, ont souvent été étudiés, notamment par Artom ([2]); cependant nos recherches apportent deux données nouvelles :

a. Le pourcentage de chaque type de lipides que l'on trouve localisé sur les mitochondries : les acides gras totaux représentent 12 % de ceux de l'ensemble du foie, dont 21 % sous forme de glycérides et 79 % sous forme de phosphatides. Le cholestérol, entièrement à l'état libre, fait 9 % du cholestérol de l'organe et l'insaponifiable X ([3]), 12 % de celui présent dans ce tissu.

b. Les acides gras des phosphatides sont nettement moins désaturés que ceux des glycérides, leurs indices d'iode respectifs sont 96 et 122. C'est là une caractéristique intéressante des lipides de cette structure dans le foie normal de Rat.

3° *Microsomes.* — Il s'agit de ceux sédimentés en 2 h sous une accélération de 50 000 g. On constate que 20 % des acides gras totaux du foie appartiennent à cette fraction; ici le pourcentage de phosphatides est légèrement plus faible que dans les mitochondries. Les acides gras totaux comprennent 70 % d'acides gras de phosphatides, 30 % d'acides gras de

---

([2]) A. Swanson, et C. Artom, *J. Biol. Chem.*, 187, 1950, p. 1.

([3]) Nous appelons insaponifiable X la différence entre l'insaponifiable total et le cholestérol total.

glycérides. Le cholestérol, à l'état libre, fait 21 % et l'insaponifiable X 22 % des quantités présentes dans le tissu. Le rapport Chol. total/ins. X est un peu plus élevé que dans les mitochondries, 0,4 au lieu de 0,35; par contre le rapport acides gras totaux/ins. total est sensiblement plus faible, 4 au lieu de 6. Enfin il est intéressant de constater que *les indices d'iode des acides gras phosphatidiques et des acides gras des graisses neutres sont sensiblement égaux* (116 et 111 respectivement).

4° *Noyaux.* — Nous signalerons uniquement que si leurs lipides représentent une faible part des lipides totaux du foie, ils contiennent une très forte proportion d'insaponifiable X, le rapport chol. total/ins. X est de 0,10.

5° *Phase cytoplasmique homogène.* — Nous indiquerons seulement ici :

a. que les acides gras des phosphatides de cette fraction sont nettement plus désaturés que les acides gras phosphatidiques des structures examinées (indice d'iode = 130);

b. que par contre les acides gras des glycérides ont un indice d'iode peu élevé, égal à 76,5.

Conclusion. — Dans la cellule hépatique du Rat normal il existe une importante quantité de glycérides et d'esters de cholestérol à l'état libre; le noyau contient une proportion élevée d'insaponifiable X, les mitochondries se caractérisent par la présence de phosphatides à acides gras peu désaturés par rapport à ceux des glycérides les accompagnant. Le chondriome s'oppose ainsi aux microsomes d'une part, à la phase cytoplasmique dispersée de l'autre. L'indice d'iode des acides gras phosphatidiques va en effet croissant des mitochondries (96) aux microsomes (116) et à la phase homogène (130), durant que l'indice d'iode des acides gras de glycérides varie en sens inverse, 122; 111; 76,5 respectivement. Dans une prochaine publication nous montrerons quelle est, dans les phosphatides et les graisses neutres de chaque structure, la proportion des acides gras possédant 2, 3, 4 doubles liaisons et nous verrons quelle doit en être la signification.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'excrétion d'un pigment par la levure de boulangerie et les facteurs vitaminiques qui la conditionnent.* Note (*) de MM. **Piotr P. Slonimski** et **Jean Tavlitzki**, présentée par M. Maurice Javillier.

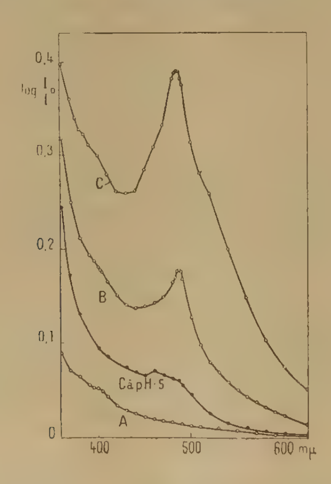
Mise en évidence d'un nouveau pigment excrété par la levure en milieu synthétique et dont le maximum d'absorption est situé à 486 mμ. Étude des vitamines qui stimulent ou inhibent cette excrétion.

Il a été montré que la souche de levure de boulangerie (*Saccharomyces*

(*) Séance du 4 juin 1951.

cerevisiæ) 59 R, d'origine monosporique, peut être entretenue indéfiniment dans un milieu contenant, outre des sels et du sucre, de la β-alanine et de la biotine (1). Lorsqu'on cultive cette levure dans le milieu B (2), on constate à la fin de la croissance que le milieu de culture, devenu acide (pH 2,2) est coloré en rose saumon. Par contre, quand la prolifération a eu lieu dans le milieu A (3) qui diffère du précédent par la présence de plusieurs vitamines, le milieu de culture (qui a le même pH) ne présente pas cette coloration. Ce phénomène est intéressant du double point de vue des caractéristiques du ou des pigments formés et des divers facteurs de croissance agissant sur sa production.

Le pigment est rouge en milieu acide, jaune en milieu neutre, et ne se développe complètement qu'à la lumière. La figure ci-dessous montre les spectres d'absorption des filtrats de culture de 72 h dans les milieux A, B et C (4), ainsi que celui d'une culture en milieu C à pH 5. Le pigment dialyse, et est insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène et l'éther. Il n'est précipité ni par l'acétone à 50 %, ni par l'éthanol à 50 %, ni par l'ébullition; il peut être extrait quantitativement par l'alcool isoamylique.



Afin de déterminer la ou les vitamines du milieu A responsables de l'inhibition de la production du pigment, nous avons cultivé la même levure dans différents milieux. Nous avons constaté que la production du pigment :

(1) J. Tavlitzki, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 497.

(2) Milieu B : SO_4Mg crist. : 0,7 g; PO_4KH_2 : 1 g; $CaCl_2$: 0,4 g; NaCl : 0,5 g; $SO_4(NH_4)_2$: 1,2 g; $FeCl_3$: 5 mg; β-alanine : 6 mg; biotine : 0,6 γ; glucose : 30 g; H_2O : q. s. 1 l.

(3) Milieu A : mêmes concentrations en sels et en glucose que le milieu B; pantothénate de Ca : 1 mg; biotine : 2,5 γ; pyridoxine : 1 mg; acide nicotinique : 1 mg; thiamine : 1 mg; inositol : 5 mg; riboflavine : 1 mg; acide *p*-aminobenzoïque : 0,5 mg; H_2O : q. s. 1 l.

(4) Milieu C : Milieu B + thiamine : 1 mg + inositol : 5 mg : l.

1° n'est pas inhibée par l'acide nicotinique, l'acide *p*-aminobenzoïque, et la pyridoxine, ajoutés un par un ou ensemble au milieu B; 2° n'est pas affectée par le remplacement de la β-alanine par le pantothénate; 3° est fortement stimulée par la thiamine et l'inositol ainsi que par leur mélange.

L'inhibition de la pigmentogénèse est due à l'action simultanée de quatre vitamines : pyridoxine, thiamine, inositol et biotine, la première ayant une action prépondérante. Comme le montre le tableau, l'inhibition par la pyridoxine est totale lorsque le milieu contenant de la thiamine et de l'inositol a une teneur de 2,5 γ de biotine par litre. Quand la concentration en biotine est de 0,6 γ : l, la pigmentogénèse est inhibée d'environ 50 %. Enfin, en absence de thiamine et d'inositol, la pyridoxine n'inhibe pas de façon significative la production de pigment. Aucun des facteurs du milieu A ne peut remplacer la pyridoxine dans son action inhibitrice lorsque la levure est cultivée dans le milieu D ([5]). En outre, le tableau montre que la production de pigment et son inhibition ne sont pas en corrélation avec le rendement final de la croissance.

	Au bout de 48 heures.				Au bout de 72 heures.			
	Croissance.		Extinction.		Croissance.		Extinction.	
Milieux.	M.	S_m.	M.	S_m.	M.	S_m.	M.	S_m.
A..............	4204	139	0,021	0,002	4575	166	0,036	0,008
B..............	1713	81	0,106	0,014	2018	89	0,132	0,021
B + pyridoxine..	1632	79	0,074	0,014	1985	106	0,114	0,024
C..............	2779	101	0,272	0,025	2610	102	0,335	0,015
C + pyridoxine..	2822	142	0,143	0,028	2847	77	0,166	0,039
D..............	3451	158	0,208	0,012	3448	224	0,312	0,019
D + pyridoxine..	3098	328	0,016	0,003	3323	315	0,017	0,004

Croissance : Exprimée en divisions du tambour de l'électrophotomètre de Meunier; écran jaune; cuve de 1 cm.
Extinction : $\log_{10}(I_0/I)$ à 486 mμ, cuve de 1 cm, filtrats de cultures.
M : Moyenne. S_m : Erreur standard de la moyenne.

Le même phénomène a été retrouvé avec d'autres souches haploïdes et diploïdes de *S. cerevisiæ* et *S. carlsbergensis*, ainsi qu'avec des mutants à déficience respiratoire. Les caractéristiques du pigment ne permettent de le rapprocher d'aucun pigment rouge décrit chez la levure, ni de la riboflavine. Il n'est cependant pas exclu qu'il s'agisse d'un dérivé flavinique. A la lumière de travaux récents ([6]), portant sur le rôle de la pyridoxine chez les microorga-

---

([5]) Milieu D : mêmes concentrations en sels et glucose que le milieu B; pantothénate de Ca : 1 mg; biotine : 2,5 γ; thiamine : 1 mg; inositol : 5 mg : l.

([6]) *Cf.* Gale, *Adv. in Enzym.*, 6, 1946, p. 1-31.

nismes, on peut penser que le pigment décrit représente un dérivé excrété du métabolisme des acides aminés, dû à une déviation des décarboxylations ou des transaminations.

TOXICOLOGIE. — *Dosage simultané de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle dans les atmosphères et les milieux biologiques.* Note (*) de MM. **René Fabre**, **René Truhaut** et **Paul Chéramy**, présentée par M. Paul Lebeau.

La séparation est réalisée grâce à l'action successive de deux réactifs : 1° le réactif nitro-chromique de Cordebard dilué de son volume d'eau distillée qui retient et oxyde sélectivement l'alcool; 2° un mélange nitrosulfochromique permettant la captation et l'oxydation totales à froid de l'oxyde d'éthyle. La méthode est applicable aux produits biologiques après entraînement par un courant d'air chaud.

Le problème du dosage simultané de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle dans une atmosphère ou un produit biologique se pose fréquemment en toxicologie et en hygiène industrielle. Or, ces deux composés possèdent des réactions analytiques voisines et sont en particulier oxydés simultanément en acide acétique par le réactif sulfo-chromique préconisé par Nicloux ([1]).

La plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question se sont en réalité surtout attachés à l'élimination de l'alcool éthylique, n'ayant en vue que le dosage de l'oxyde d'éthyle. C'est ainsi que Lalande ([2]) oxyde l'alcool par l'action d'une solution très fortement alcaline et concentrée de manganate de potassium qui ne retient pas l'oxyde d'éthyle, celui-ci pouvant être ensuite dosé par chromométrie.

Nicloux ([3]) a proposé une technique basée sur des différences de volatilité. L'alcool est retenu intégralement, selon cet auteur, par barbotage dans de l'eau distillée chauffée à 40° ; l'oxyde d'éthyle est capté ensuite par une solution sulfurique de bichromate de potassium. Toutefois, cette méthode, par ailleurs extrêmement délicate à mettre en œuvre, ne donne des résultats précis que dans des limites relativement étroites de dilution.

Nous avons réussi à obtenir une séparation quantitative de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle pour toutes les dilutions et proportions couramment rencontrées, en nous basant sur les observations suivantes :

1° le réactif nitrochromique de Cordebard ([4]) (bichromate de potas-

---

(*) Séance du 4 juin 1951.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 48, 1896, p. 841 et 1126; 60, 1906, p. 1034; 61, 1906, p. 492 et 577.

([2]) *Mémorial des Poudres*, 25, 1932, p. 104.

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, 61, 1906, p. 665.

([4]) *J. Pharm. Chim.*, 8e série, 30, 1939, p. 263 et *Thèse Pharmacien Supérieur*, Nancy, 1941.

sium : 4,90 g, acide nitrique pur $d = 1,33$ q. s. p. 1 000 cm³), dilué de son volume d'eau distillée (réactif A), retient l'alcool éthylique qu'il oxyde en acide acétique à la température du laboratoire. Il est, dans ces conditions, sans action sur l'oxyde d'éthyle ;

2° un mélange nitrosulfochromique renfermant des volumes égaux de réactif nitrochromique non dilué et d'acide sulfurique pur ($d = 1,84$) (réactif B) retient en totalité l'oxyde d'éthyle qu'il transforme quantitativement en acide acétique à la température du laboratoire.

Ces données ont été appliquées au dosage dans les atmosphères en opérant avec la technique ci-dessous :

L'appareillage est essentiellement constitué par deux barboteurs montés en série reliés à un compteur et à un dispositif d'aspiration. Ces barboteurs sont pourvus d'une plaque de verre poreux assurant une diffusion aussi parfaite que possible de l'atmosphère dans les réactifs qu'ils contiennent, à savoir : le premier, le réactif A et le deuxième, le réactif B. La quantité de réactifs à employer a été fixée par un essai préalable de façon qu'il en reste en excès à la fin de l'opération. La vitesse du courant gazeux ne doit pas dépasser 100 cm³ : mn, et le passage de ce courant doit être arrêté avant qu'il y ait une modification sensible de teinte d'un des deux ou des deux réactifs.

On abandonne alors 30 minutes pour que l'oxydation soit complète, puis le contenu de chacun des deux barboteurs, transvasé dans des fioles de capacité convenable, est dilué d'environ 10 fois son volume d'eau distillée. Après addition d'iodure de potassium, on procède, dans les deux cas, à un titrage iodométrique de l'excès de réactif oxydant par l'hyposulfite de sodium N/10.

1 cm³ d'hyposulfite N/10 correspond à 1,15 mg d'alcool éthylique (premier barboteur contenant le réactif A) et à 0,9256 mg d'oxyde d'éthyle (deuxième barboteur contenant le réactif B).

Dans le cas de très faibles doses d'alcool ou d'oxyde d'éthyle, on peut pratiquer un microdosage en utilisant des solutions oxydantes N/50 ou N/100 et en effectuant le titrage de l'iode par l'hyposulfite N/100 en présence d'empois d'amidon, sous atmosphère d'anhydride carbonique, selon les indications de Postic, Courtois et Rabate [5].

Cette méthode est applicable aux produits biologiques recueillis, dès leur prélèvement, dans un volume convenable de solution aqueuse saturée d'acide picrique refroidie à la température de la glace fondante. S'il s'agit d'organes on les divise ensuite finement en ayant soin de maintenir une température voisine de 0°. Les mélanges obtenus sont alors placés dans un barboteur à plaque poreuse, chauffé dans un bain-marie bouillant, dans lequel on fait passer pendant 2 heures un courant d'air qui entraîne les vapeurs de solvants vers les réactifs absorbants utilisés dans les mêmes conditions que pour l'analyse des atmosphères.

Voici, à titre d'exemples, quelques chiffres obtenus à l'aide de cette technique :

([5]) *J. Pharm. Chim.*, 9e série, **1**, 1940-1941, p. 526.

	Alcool (mg).		Oxyde d'éthyle (mg).	
	Introduit.	Retrouvé.	Introduit.	Retrouvé.
I. Atmosphères 1.........	2,80	2,85	7,20	7,17
» 2.........	3	2,99	2,30	2,31
» 3.........	6,90	6,95	7,20	7,13
II. Sang 4.........	5	5,12	11	10,32
III. Foie 5.........	5	5,175	11	10,27

Conclusions. — La méthode que nous proposons permet ainsi de déterminer avec une grande exactitude les taux d'alcool éthylique et d'oxyde d'éthyle dans les atmosphères et d'apprécier le degré d'imprégnation des sujets soumis à l'action simultanée de ces deux toxiques.

BACTÉRIOLOGIE. — *Mise en évidence par les bactériophages spécifiques du passage de l'antigène Vi dans le milieu sous l'influence du chauffage.* Note (*) de MM. **Geo Rita** et **Pierre Nicolle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les diverses espèces bactériennes qui possèdent l'antigène *Vi* adsorbent spécifiquement les bactériophages typhiques *Vi*, même lorsqu'elles sont réfractaires à l'action lytique de ceux-ci. Le pouvoir adsorbant des corps bactériens est diminué par le chauffage. Parallèlement, le milieu de suspension acquiert, du fait du passage de l'antigène *Vi* en solution, un pouvoir d'inactiver les phages *Vi* d'autant plus intense que les suspensions bactériennes ont été chauffées davantage et plus longtemps.

L'adsorption des corpuscules bactériophages par les bactéries, du moins dans le cas des *Salmonella* et de quelques genres voisins, est un phénomène spécifique : seuls les germes vivants ou tués qui possèdent un certain « antigène récepteur », variable avec le phage considéré, sont capables de fixer celui-ci.

L'union du corpuscule et de l'antigène se fait également lorsque le bactériophage est mis en contact avec des extraits bactériens qui contiennent l'antigène récepteur : le principe lytique subit, du fait de cette réaction, une inactivation qui peut être totale.

Plusieurs espèces sont pourvues d'antigène *Vi* : des *Salmonella* : *S. typhi*, *S. paratyphi* C., et des germes de classification incertaine, comme *S. ballerup* et *S. coli* 1 *de Kauffmann*, qui s'apparentent plutôt au groupe *Paracolobactrum* [1]. Cette communauté antigénique confère à toutes ces bactéries une

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) D. W. Bruner, P. R. Edwards et A. S. Hopson, *J. infest. Dis.*, 85, 1949, p. 290.

sensibilité générale ou partielle aux bactériophages typhiques *Vi* ([2]). Il n'est pas surprenant, par conséquent, de constater que les suspensions bactériennes de ces espèces adsorbent les phages *Vi*.

Scholtens ([3]), pour qui *S. paratyphi* C. est insensible à l'action lytique des phages *Vi*, avait signalé que ceux-ci se fixaient sur les cellules de l'espèce en question.

Pour notre part, nous avons constaté que les supensions, vivantes ou tuées par le formol, des quatre espèces mentionnées, adsorbaient de la même manière les phages *Vi* I, II, III et IV de Craigie, même lorsqu'elles paraissaient réfractaires à l'un ou à l'autre de ceux-ci.

Exemple : le phage II se fixe avec une égale intensité sur *S. paratyphi* C. (souche Dur. 8) qui résiste à son action et sur *S. ballerup* qui est sensible.

Les variantes dépourvues d'antigène *Vi* des mêmes espèces n'adsorbent pas les phages V*i*.

Le chauffage à 60° C pendant 1 h, ainsi que le traitement par le formol laissent à peu près intact leur pouvoir d'adsorption. Si l'on chauffe les bactéries davantage (100° C) et plus longtemps (2 h 30 mn) avant de les mettre en contact avec les phages *Vi*, le pourcentage des corpuscules fixés diminue. Il ne s'agit pas, comme on l'avait pensé, d'une destruction de l'antigène *Vi*. Sous l'influence du chauffage, celui-ci abandonne les corps bactériens et passe en solution dans le milieu liquide qui acquiert de ce fait le pouvoir d'inhiber l'agglutination des bactéries par un sérum anti *Vi* et des propriétés antigéniques détenues, avant le traitement par la chaleur, presque exclusivement par les corps bactériens ([4]).

Nous avons constaté que le milieu liquide débarrassé des germes (*S. paratyphi* C) par centrifugation, inactivait également les phages *Vi* d'une manière d'autant plus intense que le chauffage avait été plus fort et plus durable (tableau).

TABLEAU.

Espèce bactérienne et phage utilisés.	Chauffage des suspensions bactériennes. Température (°C).	Durée (mn).	Agglutination des bactéries par sérum anti-*Vi* avant chauffage.	après chauffage.	Numérations de plages avant la fixation. — Témoin.	après le contact avec : Bactéries.	Surnageant.
S. paratyphi C (Dur. 8) et phage II.	60	30	++	+	890	200	300
	100	15	++	—	890	460	250
	100	30	++	—	660	180	10
	100	150	++	—	660	550	30
S. paratyphi C et phage I.	100	30	++	—	1250	2	0
	100	150	++	—	1250	470	0

([2]) P. Nicolle, G. Rita et M. Huet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2152.

([3]) *J. Hyg.*, 37, 1937, p. 315.

([4]) C. A. Stuart et E. R. Kennedy, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 68, 1948, p. 455; E. Carlinfanti, *Ann. Inst. Past.*, 72, 1946, p. 766.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sensibilité du Furet* (Putorius furo. *L.*) *au virus de l'hépatite contagieuse* (Fox encephalitis). Note de MM. **Pierre Goret** et **Félix Lucam**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

On sait que le virus de l'hépatite contagieuse du Chien (*Rubarth*) ([1]) s'identifie à celui de l'encéphalite du Renard ou *Fox Encephalitis* de Green ([2]) (Siedentrof et Carlson) ([3]).

Les symptômes de la maladie naturelle ou expérimentale, chez le Chien, sont très proches de ceux de la maladie de Carré. Mais, en dehors des réactions d'immunité croisée, la présence, dans l'hépatite contagieuse, d' « inclusions intranucléaires » ([4]) caractéristiques, permet de faire, sur le cadavre, une distinction formelle entre les deux maladies.

Or, selon Green et d'autres expérimentateurs, une autre distinction entre les deux virus serait basée sur le fait que, contrairement au virus de Carré, le virus de l'hépatite contagieuse n'est pas pathogène pour le Furet.

Cependant, l'un de nous ([5]) avait déjà réussi, en partant de diverses souches, à conférer au Furet une maladie régulièrement mortelle et régulièrement transmissible en série.

Ces expériences ont été reprises et complétées et nous sommes en mesure d'affirmer, aujourd'hui, que le virus de l'hépatite contagieuse du Chien est bien pathogène pour le Furet.

Deux ordres de faits le démontrent :

1° Des furets insensibles à une première inoculation de virus issu du Renard ou du Chien, éprouvés ultérieurement avec le même virus, adapté au Furet, résistent, alors que les témoins succombent, mais ils ne résistent pas au virus de Carré.

Parallèlement, des furets hyperimunisés contre la maladie de Carré, ne résistent pas à l'inoculation du virus de l'hépatite contagieuse adapté au Furet.

2° Le virus de l'hépatite contagieuse adapté au Furet est encore pathogène pour le Chien même après plusieurs passages sur le Furet.

Au cours des passages sur furet, nous n'avons pu retrouver les inclusions intranucléaires dans les cellules hépatiques de cet animal. En revanche, si

---

([1]) Rubarth, *Thèse*, Stockholm 1947.

([2]) Green et Coll, *C. R. Soc. Biol.*, **100**, 1929, p. 317 et *Am. J. Hyg.*, **12**, 1930, p. 109; **13**, 1930, p. 201; **14**, 1931, p. 353; **18**, 1933, p. 462; **19**, 1934, p. 343 et 362.

([3]) *J. Am. Vet. Med. Ass.*, **115**, 1949, p. 109.

([4]) Vocable incorrect à notre sens, car les formations observées ne sont pas homologables à celles qui caractérisent les véritables inclusions.

([5]) P. Goret, L. Joubert et A. Buffet, *Bull. Ac. Vet. Fr.*, **23**, 1950, p. 305.

l'on revient au Chien, celles-ci apparaissent de nouveau soit dès la première inoculation « de retour », soit après un ou deux passages ultérieurs.

Par conséquent, les épreuves d'immunité croisée et la mise en évidence des lésions caractéristiques montrent bien que le virus de l'hépatite contagieuse du Chien est pathogène pour le Furet.

Dès à présent, les données qui se dégagent des 29, 22 et 11 passages sur furet réalisés jusqu'ici respectivement avec les souches Florent-Leunen, Rubarth, Fromm, sont les suivantes :

1° *A la première inoculation* tentée à partir de tissus de chiens infectés, la réceptivité du Furet varie dans d'assez larges limites en fonction de la souche de virus, du tissu virulent, de la dose d'inoculation, du mode d'inoculation et de la sensibilité individuelle.

C'est pourquoi dans certains lots un nombre plus ou moins important de furets résistent, alors que, dans d'autres, tous succombent à la simple inoculation sous-cutanée.

2° *A la première inoculation* les furets sensibles succombent dans un délai de 5 à 23 jours.

3° *Aux passages suivants*, l'adaptation se réalise, le virus exalte peu à peu son activité et la durée de la maladie diminue. Celle-ci est actuellement en moyenne de 11 à 13 jours avec des extrêmes de 5 et 19 jours, les plus faibles durées étant notées surtout lors d'inoculation intrapéritonéale ou cérébrale.

4° Actuellement les trois souches tuent régulièrement le Furet par la voie sous-cutanée à la dose de 0,0001 milligramme de rate virulente de furet.

5° L'évolution de la maladie expérimentale, les symptômes et les lésions (sensiblement identiques pour les trois souches) rappellent ceux que l'un de nous a déjà constatés lors d'inoculation au Furet de tissus virulents de chiens atteints soit de maladie de Carré naturelle typique ou atypique ([6]), soit du syndrôme connu sous le nom de Hard Pad Disease ([7]). Ils rappellent parfois aussi ceux de la maladie de Carré à virus fixe du Furet ([8]).

Conclusion. — Le virus de l'hépatite contagieuse du Chien (Rubarth) identique à celui de l'encéphalite du Renard (Green) est pathogène pour le Furet. La preuve en est apportée par le test de l'immunité croisée et la transmission au Chien, à partir du Furet, de l'hépatite contagieuse typique, signée par la présence d'inclusions intranucléaires spécifiques.

Nous émettons l'hypothèse que notre réussite, opposée aux échecs enregistrés jusqu'ici par les expérimentateurs anglo-saxons tient à une sensibilité particulière des furets « français ».

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

([6]) GORET, MÉRY, BRUNET et Mlle YVORÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 425; GORET, *Bull. Soc. Path. Comp.*, 49, 1949, p. 396.

([7]) GORET, BRION et JOUBERT, *Bull. Ac. Vet. Fr.*, 23, 1950, p. 313.

([8]) GORET et Mlle YVORÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 423.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place de Membre non résidant, vacante par le décès de M. *Lucien Cuénot*, présente la liste suivante :

En première ligne .... M. **Emile Guyénot**, à Genève.

En seconde ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique* ..... M. **Alexandre Dauvillier**, à Bagnères-de-Bigorre.
M. **Georges Reboul**, à Montpellier.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 mn.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 28 mai 1951.)

Note présentée le même jour, de M. *Auguste Chevalier*, Sur l'existence ancienne en Afrique équatoriale, au Sud de la cuvette centrale du Congo, d'un désert intégral dont il subsiste des reliques appartenant au règne végétal :

Page 1982, 17e ligne, *au lieu de* au Nord, *lire* au Sud.